

시멘트 고화체 침출물 예측

김창락 · 최광섭 · 조찬희 · 김진웅

한국원자력연구소

(1990년 2월 19일 접수, 1990년 6월 14일 채택)

Prediction of Cement Waste-Form Leach Rate

Chang Lak Kim, Kwang Sub Choi, Chan Hee Cho and Jhinwung Kim

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 19 February 1990; accepted 14 June 1990)

요 약

물질전달이론에 근거한 시멘트 고화체의 세 가지 침출모형을 제시하여 비교해 보았다. 시멘트 고화체의 침출에 있어서 확산식 사용의 가능성과 확산식을 사용할 때 표면농도가 포화농도에 빠르게 접근한다는 가정의 타당성을 보였다.

Abstract—Three leaching models of cement waste-form based on mass-transfer analysis are compared. The applicability of diffusion equation to predict cement waste-form leaching and the reliability of the assumption used in the diffusion-controlled leaching model that the waste-form surface concentration is rapidly approaching the saturation concentration of the dissolved species are confirmed.

1. 서 론

국내 원자력발전소에서 발생된 중·저준위 방사성 폐액은 시멘트에 의해 고화된 후 생태계로부터 장기간 격리되도록 지하처분장에 처분될 예정이다. 처분될 방사성폐기물은 고화체로부터 침출되어 지하수에 의해 운반되어야만 생태계로 다시 나올 수 있다. 지하처분장의 안전성 평가에 있어서 방사성 폐기물 고화체의 침출을 예측은 지하매질을 통한 방사성핵종 이동의 선원항 역할을 한다[1]. 본 논문에서는 시멘트 고화체의 침출을 예측하기 위한 모형을 세 가지 소개하고 이들 모형의 특성을 비교해 보았다.

2. 시멘트의 침출모형

2-1. 확산과 화학반응을 고려한 경우

시멘트 고화체 표면으로부터 주변의 포화된 다공성 매질로의 시간에 따른 침출을 예측하기 위하여 실험적으로 측정된 초기 침출율과 표면에서의 포화농도를 고려하여 확산에 의한 물질전달식을 만들었다. 지하수로 포화된 다공성 매질로 둘러싸인 구형의 폐기물 고화체가 있다고 가정하고, 공급 지하수의 흐름이 매우 느려서 물질전달이 침출된 핵종의 분자확산에 의해 일어난다고 보았다. 이 때의 확산식은 다음과 같다.

$$K \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad t > 0, \quad r_0 < r < \infty \quad (1)$$

초기조건은

$$C(r, 0) = 0, \quad r_0 < r < \infty \quad (2)$$

시멘트 고화체와 지하수의 접촉면에서 경계조건으로 침출된 물질의 확산에 의한 물질전달율이 처음에는 실험적으로 측정된 초기 침출율 j_0 와 같다가 점점 줄

어들어 포화농도 C_s 에 도달하게 되면 물질전달율이 영이 된다고 놓았다.

$$-\varepsilon D \frac{\partial C(r_o, t)}{\partial r} = j_o \left(1 - \frac{C(r_o, t)}{C_s} \right), \quad t > 0 \quad (3)$$

나머지 경계조건은

$$C(\infty, t) = 0, \quad t > 0 \quad (4)$$

시멘트 고화체 표면의 물에서 시간의 함수로서 시멘트의 침출된 농도 $C(r)$ 와 시멘트의 단위면적당 침출율 $j(r)$ 는 다음과 같다[2].

$$C(r) = C_s \frac{R(1 - e^{-\text{erfc}\sqrt{\tau}})}{1+R} \quad (5)$$

$$j(r) = j_o \frac{1 + R e^{-\text{erfc}\sqrt{\tau}}}{1+R} \quad (6)$$

여기서 무차원 시간 $\tau = \frac{(1+R)^2 D t}{K r_o^2}$ 로 정의하고, 무차원 Flux Ratio $R \equiv \frac{j_o r_o}{\varepsilon D C_s}$ 이다.

2-2. 확산과 포화농도를 고려한 경우

고화체 표면에서의 침출된 농도가 항상 포화농도와 같다고 보수적으로 가정할 때 확산에 의한 침출율을 구할 수 있다. 즉, 식 (3) 대신 경계조건으로 시멘트 고화체 표면농도가 포화농도와 같다고 놓았다.

$$C(r_o, t) = C_s, \quad t \geq 0 \quad (7)$$

식 (1), (2), (4), (7)을 만족하는 확산에 의한 시멘트의 침출율은 다음과 같다[3].

$$j(t) = \frac{\varepsilon D C_s}{r_o} \left(1 + \sqrt{\frac{K r_o^2}{\pi D t}} \right) \quad (8)$$

2-3. 화학반응을 고려한 경우

침출된 시멘트의 Mass Balance는 다음과 같다.

$$\frac{dC(t)}{dt} = S j(t) / V - \phi C(t) \quad (9)$$

확산을 고려하지 않을 때 실험적으로 측정된 초기 침출율과 포화농도를 사용하여 단위표면적당 시멘트의 침출율식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$j(t) = j_o [1 - C(t) / C_s] \quad (10)$$

식 (10)을 식 (9)에 대입하여 $C(t)$ 에 대하여 풀면 다음과 같다[4].

$$C(t) = \frac{C_s}{1 + \phi V C_s / S j_o} \{ 1 - e^{-(\phi + \frac{S j_o}{V C_s}) t} \} \quad (11)$$

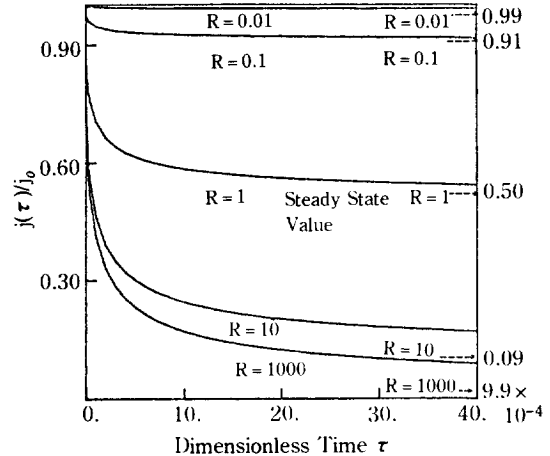


Fig. 1. Leach rate of cement for various dimensionless flux ratio R .

정적인 침출실험에서는 $\phi=0$ 이다. 지하수의 이동이 매우 느리므로 $\phi=0$ 으로 놓고 침출율 $j(t)$ 를 구해보면

$$j(t) = j_o e^{-\left(\frac{S j_o}{V C_s}\right) t} \quad (12)$$

만일 $C(t) \approx C_s$ 이면, $j(t)=0$ 이다.

3. 결과 및 검토

국내 원자력발전소에서 쓰이는 드럼은 주로 DOT-17 H형의 55갤론 탄소강드럼으로 내부의 반경이 0.286 m이고 높이가 0.84 m이다[5]. 방사성폐액이 포함된 시멘트를 95% 정도 채워서 만들어진 시멘트 고화체와 표면적이 같은 구형의 고화체를 가정하면 반경이 0.348 m가 된다. 시멘트의 포화농도는 1,310 g/m³을 사용하였는데, 이것은 시멘트의 주요 구성 성분이며 용해가 용이한 석회의 실온의 물에서 포화농도이다[6]. 실험적으로 측정된 초기 침출율은 10-100 g/m² day이다[7]. 확산계수는 8.64×10⁻⁵ m²/day로 놓고 흡착을 무시하고 공극율을 1로 가정하면 시멘트에 대한 무차원 Flux Ratio R 은 30.7-307이 된다.

Fig. 1은 확산과 화학반응을 고려한 시멘트 침출모형을 사용하여 0.01에서 1,000까지의 무차원 Flux Ratio R 에 대하여 시멘트의 침출율을 시간의 함수로서 보여 준다. $R=0.01$ 일 때 정상상태의 침출율은 0.99 j_o 이고, $R=1,000$ 일 때는 정상상태의 침출율이 0.99×10⁻³ j_o 로 된다. R 이 작을 때 식 (5)로부터 표면농도가 포화농도보다 훨씬 작게 됨을 알 수 있고, 또한 식 (6)으로부터

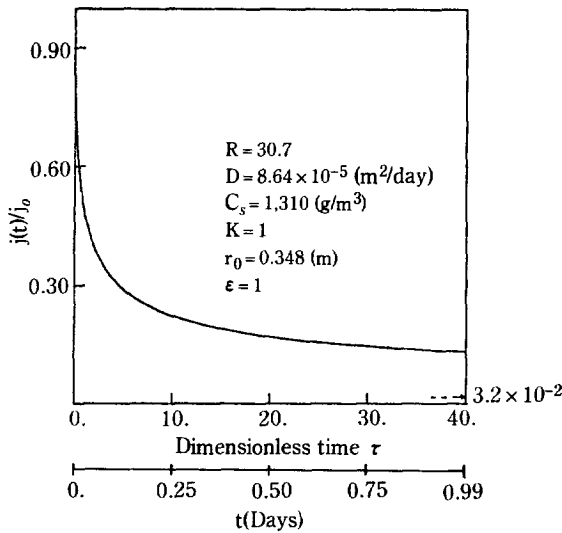


Fig. 2. Cement leach rate as a function of time.

침출율이 j_0 에 의해 조절됨을 알 수 있다. R 이 클 때는 확산에 의한 물질전달율보다 실험적으로 측정된 초기 침출율이 훨씬 빠름을 의미하는데, 이 경우 식 (5)로부터 표면농도가 점차적으로 증가하여 정상상태가 되면 포화농도와 같아지게 됨을 알 수 있다. 또한 이러한 조건하에서는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 침출율이 고화체 표면으로부터 외부로의 확산에 의해 조절된다.

Fig. 2는 $R=30.7$ 일 때(즉 $j_0=10 \text{ g/m}^2\text{day}$) 시멘트의 침출율을 시간의 함수로서 보여준다. 정상상태일 때의 침출율은 $3.2 \times 10^{-2} j_0$ 로 된다. 앞에서 설명한 바와 같이 확산이 시멘트 고화체의 장기간에 걸친 침출을 주도함을 알 수 있다.

확산과 화학반응을 고려한 식 (5)를 사용하는 대신, 확산과 포화농도를 고려한 식 (7) 또는 화학반응만을 고려한 식 (11)을 쓸 때 시멘트 침출이 시작된 후 경과시간의 함수로 고화체와 접한 지하수에서의 농도 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 식 (5)는 표면농도가 처음에는 0이고 점차 증가하여 약 90일 후에는 포화농도의 90%에 도달하게 된다. 따라서 실험적으로 측정된 초기 침출율과 확산현상을 고려하여 계산했을 때, 시멘트 고화체의 침출이 시작된 후 약 90일이 경과하면 표면농도가 포화농도에 거의 접근하고 침출이 확산에 의해 조절됨을 알 수 있다. 흡착을 고려하여 지연인자를 100으로 늘려주면 포화농도에 도달하는 시간이 900일로 증가한다. 하지만 지하처분장의 경우 다공성 매질의 공극율이 1보다 작으므로 무차원 Flux Ratio R 의 값이 커져서 포화농도에 도달하는 시간이 훨씬 줄어들게

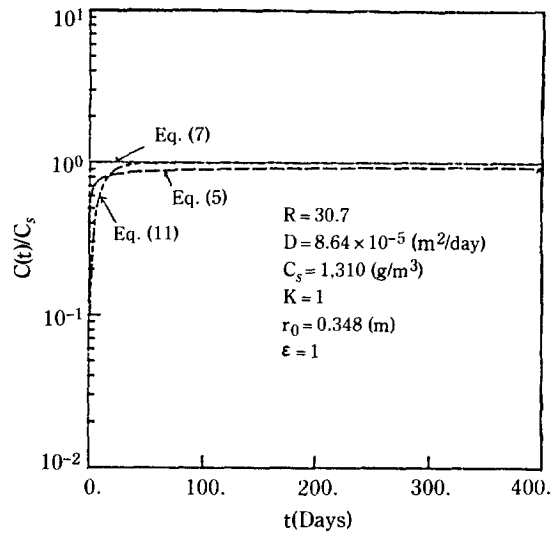


Fig. 3. Surface-liquid concentration of cement as a function of leaching time ($R=30.7$).

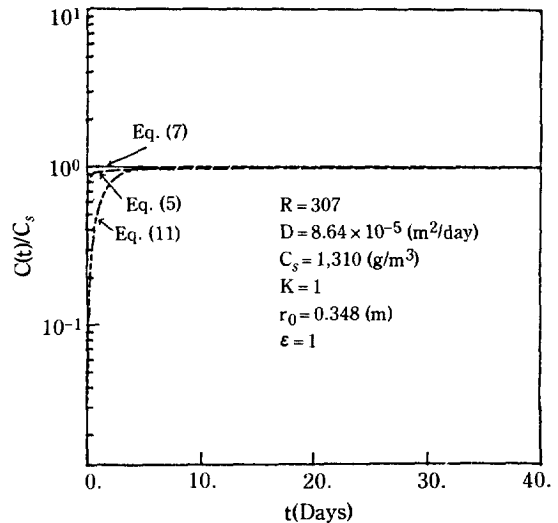


Fig. 4. Surface-liquid concentration of cement as a function of leaching time ($R=307$).

된다. 따라서 폐기물 고화체와 외부의 다공성 매질 사이에 정체되어 있는 물의 층이 생기게 되면 포화농도에 도달하는 시간이 더 길어짐을 알 수 있다. 이와 같이 표면농도가 포화농도에 접근하는데 90일 정도 걸리므로, 지하처분장으로부터 시멘트 고화체가 수십년 이상의 오랜시간에 걸쳐 침출되는 것을 예측하기 위해서는 식 (7)과 같이 표면농도를 포화농도와 같다고 가정할 수 있다. 고화체의 표면적과 부피의 비가 국제원자력 기구(IAEA)가 권고하는 표준 침출실험에서와 같이 10

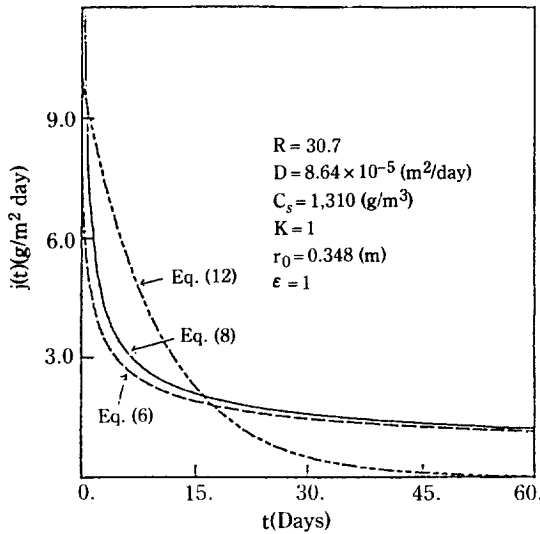


Fig. 5. Comparison of Eq. (6), Eq. (8) and Eq. (12) ($R=30.7$).

m^{-1} 이라고 가정했을 때[8], 식 (11)에 의하면 침출이 시작된 후 24일이 경과하면 표면농도의 90%에 도달하게 된다. 따라서 식 (5), (7), (11) 모두 적어도 90일 이후는 90% 이내로 갈아진다.

초기 침출율을 10배로 큰 값을 사용하여 $R=307$ 이 되면 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 포화농도에 도달하는 시간이 훨씬 줄어들게 된다. 식 (5)는 침출이 시작된 후 3일이 경과하면 표면농도의 95%에 도달하고, 식 (11)은 침출이 시작된 후 약 4일이 경과하면 표면농도의 95%에 도달한다.

식 (8)은 표면농도를 포화농도와 같다고 보수적으로 가정하고 확산이 주도하는 침출식을 만든 경우인데, 이 식을 실험적으로 측정된 초기 침출율이 고려된 식 (6)과 식 (12)에 비교해 보았다. Fig. 5는 시간의 함수로서 시멘트의 침출율을 보여준다. 식 (8)은 침출이 시작될 때 농도구배가 무한대인 확산식의 특성과 같이 침출율이 무한대가 되지만, 식 (6)과 식 (12)는 침출이 시작될 때 침출율이 j_0 와 같게 된다. 침출이 시작된 후 12일이 경과하면 식 (6)과 식 (8)이 90% 이내로 같은 침출율값을 갖는다. 이것은 표면농도가 90일 이내에 포화농도에 접근하므로 식 (6)도 확산이 조절하는 침출을 보여 주고 있기 때문이다. 식 (12)는 확산을 고려하지 않았으므로 침출이 시작된 후 표면농도가 포화농도에 도달하기 전까지는 침출이 일어나지만 그 이후에는 침출이 일어나지 않게 된다.

무차원 Flux Ratio $R=307$ 로 10배를 늘려주면 표면

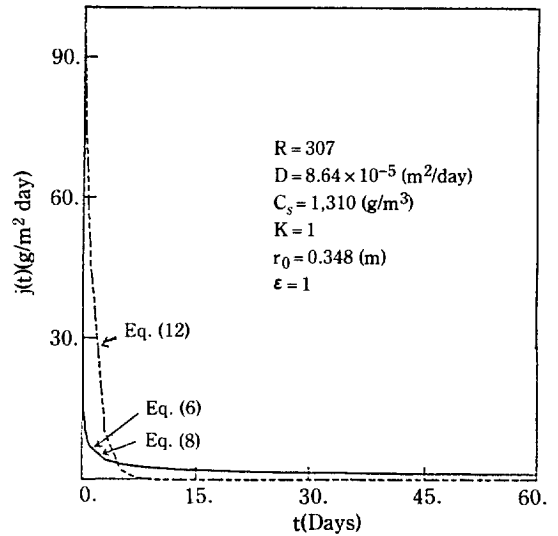


Fig. 6. Comparison of Eq. (6), Eq. (8) and Eq. (12) ($R=307$).

농도가 빨리 포화농도에 접근하기 때문에 확산이 더 빨리 주도하게 된다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 이 식 (6)과 식 (8)은 거의 같은 침출율값을 갖고 식 (12)는 확산을 고려하지 않은 결과로 침출율이 매우 빨리 줄어든다.

4. 결 론

시멘트의 침출율을 확산과 실험적으로 측정된 초기 침출율을 고려하여 시멘트 고화체에 대한 일반적인 데이터를 사용하여 계산해보면, 침출이 시작된 후 수 일 이내에 표면농도가 포화농도와 같게 됨을 알 수 있다. 시멘트의 침출은 초기의 수일동안만 실험적으로 측정된 초기 침출율에 의해 조절되고 그 이후는 확산에 의해 조절된다. 또한 실험적으로 측정된 초기 침출율을 고려하지 않고 확산만을 고려해도 하루정도 침출된 후에는 같은 결과를 보여준다. 따라서 시멘트로 고화된 중·저준위 방사성폐기물에 포함되어 있는 여러 방사성핵종의 침출을 장기간에 걸쳐 예측하는데 있어서 고화체 표면에서의 각 핵종별 용해도와 핵종의 지하수로의 확산에 근거한 수학적 모형으로 보수적이지만 신뢰할 만한 결과를 얻을 수 있다.

NOMENCLATURE

C : concentration of cement leached in the groundwater [g/m^3]

C_s : solubility of cement in water [g/m^3]
 D : diffusion coefficient in water [m^2/day]
 j : leach rate of cement [$\text{g}/\text{m}^2\text{day}$]
 j_0 : experimentally determined initial leach rate of cement per unit external surface area [$\text{g}/\text{m}^2\text{day}$]
 K : retardation coefficient
 R : dimensionless flux ratio
 r_0 : radius of waste form [m]
 S : surface area of waste form [m^2]
 V : volume of leachant [m^3]
 ϵ : porosity
 ϕ : leachant renewal frequency [day^{-1}]
 τ : dimensionless time

REFERENCES

1. Kim, C.L., et al.: KAERI/RR-892-2/89 (1989).
2. Zavoshy, S.J., Chambré, P.L. and Pigford, T.H.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **44**, 311 (1985).
3. Chambré, P.L., Williams, W., Kim, C.L. and Pigford, T.H.: *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **46**, 131 (1984).
4. Machiels, A.J. and Pescatore, C.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **15**, 209 (1983).
5. KEPCO: Final Safety Analysis Report KORI Unit 1, 11.5-5 (1976).
6. Robert, C.W.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 67th ed., CRC Press (1986).
7. Stewart, D.C.: "Data for Radioactive Waste Management and Nuclear Applications", John Wiley and Sons (1985).
8. Hespe, E.D.: *Atomic Energy Review*, **9**, 195 (1971).