

## 석탄회재-점토 혼합충전층에서의 핵종이동에 관한 연구

김기인<sup>†</sup> · 김홍태 · 강 용\*

한국원자력안전기술원 방사성폐기물평가그룹  
\*충남대학교 공과대학 화학공학과  
(1995년 3월 3일 접수, 1995년 11월 29일 채택)

## Radionuclide Migration through the Mixed Beds of Fly Ash and Clay

Ki In Kim<sup>†</sup>, Hong Tae Kim and Yong Kang\*

Radioactive Waste Safety Assessment Group, Korea Institute of Nuclear Safety, P.O. Box 114, Yongsu, Taejeon, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon, Korea

(Received 3 March 1995; accepted 29 November 1995)

### 요 약

방사성폐기물처분장의 충전물로서 석탄회재의 적용가능성을 확인하기 위해서, 점토와 석탄회재의 혼합충전층에서의 방사성핵종 이동현상을 실험을 통하여 규명하고자 하였다. 혼합충전층에서의 Sr-90에 대한 확산실험은 Back to Back Diffusion Method을 사용하였다. 실험결과, 혼합충전층에서의 Sr-90이동이 석탄회재 물질에서는 대부분 공극확산에 의해 이루어지고, 점토물질에서는 주로 표면확산에 의해 이루어지는 것으로 나타났다. 혼합충전층에서의 확산계수는  $4.33 \times 10^{-12}$  -  $2.06 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 지금까지 많이 사용되어 온 점토 100%에서의 확산계수보다 훨씬 작은 값을 나타내어, 석탄회재와 점토의 혼합충전물이 점토 단일물질보다 더 우수한 것으로 나타났다.

**Abstract**— The migration characteristics of radionuclide in the mixed beds of fly ash and clay were studied to investigate the applicability of fly ash as backfill material in radioactive waste repositories. In this study, the back to back diffusion method was employed in the investigation of the diffusion phenomena of Sr-90. The experimental data showed that the migration of cation took place through pore diffusion in the bed of fly ash, whereas in the bed of clay, it occurred through surface diffusion. Therefore, the diffusivities of cation in the mixed beds of fly ash and clay were calculated in terms of the migration characteristics of each material. The results indicated that the diffusivity of Sr-90 varied from  $4.33 \times 10^{-12}$  to  $2.06 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  in the mixed beds of fly ash and clay in which the fly ash content was in the range of 20 to 100 wt%. Thus, the mixed bed of fly ash and clay was found superior to the clay bed as a backfill material in radioactive waste repositories.

**Key words:** Diffusion of Sr-90, Mixed Bed of Fly Ash and Clay, Backfill Material of Waste Repository

### 1. 서 론

원자력발전소의 가동과 방사성동위원소의 이용이 증대됨에 따라 방사성폐기물의 안전한 관리는 국민보건과 국토환경의 보존이라는 차원에서 시급한 국가적 문제로 대두되었다. 방사성폐기물처분장은 이를 효과적으로 관리하기 위한 종합관리시스템으로 주변환경 및 주변주민으로부터 방사성폐기물을 수백년 내지 수천년동안 안전하게 격리시키기 위한 시설이다. 방사성폐기물의 격리기능은 대부분 공학적 방벽이 담당하게 되는데, 공학적 방벽은 충전물로 이루어진다. 현재 충전물로서 가장 널리 이용되고 있는 물질은 점토인데, 점토는 방사성 유해핵종을 환경으로부터 격리시키는데 있어 낮은 투수율, 내구성, 양호한 흡착능력, 팽윤현상 등에 의한 균열압반의 밀봉작용 등의 장점을 두루 갖고 있기 때문에 공학적 방벽으로서 매우 효과적인 재료로 알려져 있다[1-3]. 그러나 점토는 국내부존량이 제한되어 있고, 화학처리를 요하기 때문에 비용이 많이 든다. 또한, 국내 처분시설에 충전물로 점토를 사용할 경우, 충전물로 소요되는 물

량은 약 100만톤으로 전체 처분시설 건설비의 약 30%에 이를 것으로 추산된다. 이러한 관점에서 처분시설의 충전물을 점토대신에 가격이 저렴하고, 품질이 우수하며 물량이 충분한 새로운 충전물로 채워질 수 있다면, 처분시설 건설 및 운영상에 상당한 경제적 효과를 얻을 수 있다. 석탄회재(coal fly ash)를 선정하게 된 것은 이러한 요구사항에 상당부분 충족될 수 있고, 부수적으로 산업폐기물을 재활용한다는 장점이 있기 때문이다[4,5].

국내에서는 한국원자력연구소가 방사성폐기물사업 관련 연구를 본격적으로 시작한 '80년대 중반부터 충전물의 선정에 관한 특성조사를 착수하였으며, 충전물로는 점토가 고려되고 있다. 미국, 캐나다, 스웨덴, 일본 등에서는 '70년대 중반부터 충전물 관련 연구를 시작하였고, 처분시설 모반암을 결정질암으로 선정한 스웨덴에서는 고화체주변을 직접 메우는 압축점토를 선정하여 기본 물성 및 설계자료 도출을 위한 연구를 수행하고 있다[6-8]. 일본에서는 충전물로서 점토 이외의 물질(예: 모래, loam)을 단일재료로 하는 방안과 점토를 주재료로 하고, 부재료로서 첨가제(예: 석탄회재, 제올라이트)

등을 섞어서 사용하는 방안을 연구 중에 있으며[9, 10], 캐나다에서는 CANDU 핵연료 처분시 발생하는 열의 처분시설 내 소산과 처분 경제성제고의 목적으로, 점토를 주재료로 하고 모래를 부재료로 하는 충전물에 관해서 연구를 수행한 바 있다.

따라서 본 연구는 경제성제고 및 안전성확보 차원에서 점토와 석탄회재의 특성을 조사하고, 혼합비율에 따른 혼합충전물에서의 방사성핵종의 확산현상을 규명함으로써, 방사성폐기물처분장에서 공학적 방벽으로의 석탄회재의 적용가능성을 확인하고자 하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2-1. 혼합충전층에서의 확산

확산현상에 대한 일반식은 Fick의 확산방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

여기서 D는 확산계수를 나타내며, t는 시간, C는 농도, x는 거리를 나타낸다.

충전물로 사용하는 혼합충전물층의 구조는 혼합충전물층이 물에 포화될 경우 핵종들이 이동할 수 있는 경로는 혼합충전물입자들 사이의 큰 공극(macro pore)과 혼합충전물입자들 속에 존재하는 작은 공극(micro pore), 두 가지로 볼 수 있다. 즉, 음이온의 경우 혼합충전물이 양이온교환 특성을 갖고 있기 때문에 혼합충전물입자들 속의 작은 공극으로는 이동할 수 없고, 입자들 사이의 큰 공극을 통해서만 이동할 수 있다. 반면에 양이온은 이온교환흡착에 의하여 작은 공극 내로도 들어갈 수 있으며, 큰 공극 내로도 이동할 수 있다. 흡착에 의하여 확산되는 현상을 표면확산(surface diffusion)이라 하고, 큰 공극 내로 이온들이나 분자들이 무질서한 운동에 의하여 확산되는 현상을 공극확산(pore diffusion)이라 한다. 그리고, 표면확산은 작은 공극표면과 큰 공극표면을 통한 두 종류의 표면확산으로 볼 수 있다[11].

방사성핵종의 다공성매질에서 흡착에 의한 지연효과와 이온 이동 경로를 고려한 확산방정식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\theta_i \frac{\partial C}{\partial t} + (\theta - \theta_i) \frac{\partial G}{\partial t} + (1 - \theta) \frac{\partial C_s}{\partial t} = D_p \theta_i \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_s (1 - \theta) \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (2)$$

여기서,  $\theta$ 는 다공성 매질의 총 공극률,  $\theta_i$ 는 다공성 매질에서 액체가 이동할 수 있는 유효공극률, C는 액체가 이동할 수 있는 유효공극 내의 용액에서의 핵종농도, G는 액체가 이동할 수 없는 공극 내의 용액에서의 핵종농도,  $C_s$ 는 다공성매질에 흡착된 핵종의 농도,  $D_p$ 는 공극확산계수(pore diffusivity),  $D_s$ 는 표면확산계수(surface diffusivity),  $\theta_i$ 는 큰 공극률이다.

일반적으로 액체가 흐를 수 없는 공극의 비율은 평가하기가 어려우며, 실제로 이러한 공극의 비율이 작기 때문에, 모든 공극으로 액체가 흐른다고 보고, 또한, 용액의 농도가 매우 작다면 (2)식을 단순화시키기 위하여 다음과 같은 가정을 할 수 있다.

첫째, 액체가 흐를 수 없는 공극은 매질 내에 존재하지 않는다.

$$\theta = \theta_i \quad (3)$$

둘째, 고체상과 액체상은 평형상태에 있으며, 선형흡착등온식이 적용된다.

$$\frac{X}{m} = K_d C \quad (4)$$

(2)식에서  $C_s = \frac{X}{V(1-\theta)}$  이므로

$$\rho_s = \frac{m}{V} \quad (5)$$

$$C_s = \frac{X}{V(1-\theta)} = K_d \frac{\rho_s}{1-\theta} C \quad (6)$$

여기서, X는 고체표면에 흡착된 양(kg), m은 고체흡착제의 무게(kg), V는 액체에 포화된 다공성매질의 부피(m<sup>3</sup>), C는 용액 내의 핵종의 평형농도(kg/m<sup>3</sup>),  $K_d$ 는 분배계수(m<sup>3</sup>/kg),  $\rho_s$ 는 액체가 포함되지 않은 건조상태의 다공성매질의 겉보기 건조밀도(kg/m<sup>3</sup>)를 나타낸다.

(6)식에 의하여 (2)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_p \theta_i + K_d \rho_s D_s}{\theta_i + K_d \rho_s} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

$$D_a = \frac{D_p \theta_i + K_d \rho_s D_s}{\theta_i + K_d \rho_s} \quad (8)$$

이 때,  $D_a$ 를 겉보기 확산계수(apparent diffusivity)라 한다.

### 2-2. 분배계수

방사성핵종이 수용액상으로부터 제거되는 반응기구는 주로 양이온 교환과 물리화학적 흡착에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다[12]. 양이온 교환은 매질 입자의 구조나 표면에 있는 양이온의 양론적 변화에 국한되어 일어나지만, 흡착은 이온의 입자의 표면으로 끌려가 수소결합 및 반데르발스 결합 같은 힘에 의해 고착된다. 기타 이온의 침전과 공침 등이 있는데, 이와같은 과정들은 복합적인 흡착 과정으로 매질의 입자표면에서 순간적으로 일어나고 매질 및 수용액의 화학적 조성에 따라 다양한 변화를 보이기에 때문에 특정한 흡착 과정을 규명하기는 어렵다. 따라서 이러한 흡착과정을 총체적인 의미로 수용액으로부터 이온이 제거되는 결과를 분배계수로 표현한다. 분배계수는 수용액상에 존재하고 있던 방사성핵종이 고체입자와의 흡착반응이 평형상태에 도달한 경우 고체상과 액상의 각각에 함유된 이온량의 비로 정의되며, 다음과 같이 표시된다.

$$K_d = \frac{\text{고체입자에 흡착된 이온농도}(C_i)}{\text{액상에 남아있는 이온농도}(C_s)} \quad (9)$$

### 2-3. 음이온이 확산될 경우

혼합충전물은 양이온 교환에 의한 흡착특성을 지니므로, 음이온에 대해서는 분배계수를 거의 0으로 볼 수 있다. 따라서,  $K_d \rho_s \approx 0$ 이다.

$$D_a = D_p = D_p \quad (10)$$

공극확산계수  $D_p$ 는 다음 변수들로 구성된다.

$$D_p = \left( \frac{L}{L_e} \right)^2 \alpha D_w = f D_w \quad (11)$$

$$f = \left( \frac{L}{L_e} \right)^2 \alpha \quad (12)$$

여기서, f는 형성인자(formation factor)라 부르며,  $\left( \frac{L}{L_e} \right)^2$ 는 굴곡도(tortuosity)인데 L은 실제 공극길이,  $L_e$ 는 유효 공극길이이며,  $\alpha$ 는 충전물 내의 공극크기가 줄어들어 따른 이온의 이동도 감소를 나타내는 상대이동도(relative mobility or fluidity of water)이다.  $D_w$ 는 무한희석용액에서의 이온의 확산계수이다.

무한희석 전해질용액에서 이온의 확산계수는 Mokady와 Low[13]의 식에 의하여 구할 수 있다.

$$D_w = \frac{U_i RT}{z_i F} \quad (13)$$

여기서,  $U_i$ 는 이온  $i$ 의 이동도(mobility)( $m^2 s^{-1} V^{-1}$ )이며,  $R$ 은 기체상수( $8.31441 J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $F$ 는 Faraday상수( $96490 C/q.$ ),  $T$ 는 절대온도( $^{\circ}K$ ),  $z_i$ 는 이온  $i$ 의 원자가이며,  $RT$ 는  $2.50 \times 10^3 VC mol^{-1}$ (at  $25^{\circ}C$ )이다. (13)식에서 이온들에 관한 이동도( $U_i$ )의 값은 일반적인 전기화학문헌[14]에서 찾을 수 있다. 실험에 의하여  $D_w$ 값을 구하고 (11)식을 이용하면 음이온이 확산될 때의 혼합충전층에서의 형성인자( $f$ )를 구할 수 있다.

## 2-4. 양이온이 확산될 경우

양이온 확산시 (8)식이 그대로 이용되며, 혼합충전층에서 양이온의 분배계수가 크므로 ( $K_d \rho_i \gg \theta$ ), (8)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D_a = \frac{D_p \theta_i}{K_d \rho_i} + D_s = \frac{f D_w \theta_i}{K_d \rho_i} + D_s \quad (14)$$

따라서, 음이온 실험에서 형성인자를 구하고 (13)식에서  $D_w$ 를 구하면 실험에 의하여 양이온의 표면확산계수를 구할 수 있다.

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치 및 재료

실험장치는 back to back 확산실험장치를 이용하였으며,  $D_a$ 값을 구하기 위하여 저준위  $\alpha$ - $\beta$  방사선측정기로 분석하였다. 확산실험장치로는 혼합충전층을 압출할 수 있는 압출장치, 혼합충전층을 물로 포화시키는 두께 2cm의 확산셀(diffusion cell), 방사성핵종을 확산시킬 수 있는 4cm 확산셀, 확산셀 홀더, 다공성 금속여과기(공극크기  $2 \mu m$ ), 다공성 지지판 그리고 혼합충전층을 0.02 mm까지 얇게 밀어내어 자를 수 있는 압출기 등을 사용하였고, 확산실험장치는 Fig. 1과 같으며, 장치에 대한 자세한 내용은 Kim[15] 등의 연구에서 보는 바와 같다. 실험에 사용된 재료는 점토의 상품명인 American Colloid사 제품의 Na-Bentonite MX-80과 보령화력발전소에서 석탄연소시 발생하는 석탄회재를 사용하였다. 확산실험은 평균  $28^{\circ}C$  정도에서 수행하였으며, 추적자로는 방사성동위원소로서  $\beta$ 선을 방출하는 Sr-90을 사용하였다.

### 3-2. 실험방법

#### 3-2-1. 혼합충전층 확산셀 및 방사선원 제조

혼합충전층은 밀도  $1.3 kg/m^3$ 에서 점토와 석탄회재의 충전이 균일한 분포를 가질 수 있도록 혼합하였으며, 석탄회재 함량을 기준으로

7조(20, 50, 60, 70, 80, 90, 100 wt%)의 확산셀을 만들었다. 이 때 혼합충전층의 혼합상태를 확인하기 위해서, 제조된 확산셀과 동일한 조건의 시료를 만든 후, 입도분석기(particle size analyzer)를 이용하여 입도 분포도를 조사하였다. 각각의 확산셀은 확산실험을 위하여 수조에서 20-25일간 포화시켰다. Sr-90 방사선원은 점토와 방사성핵종 용액을 혼합하여 점토슬러리로 만든 후, 폴리에틸렌 판위에 도포시킨 다음 용달의 통풍이 잘 되는 곳에서 건조시키면 3-4일 후에 박막형태가 된다. 따라서 완전히 건조되기 전에 원형칼을 사용하여 모양을 만들면 완전히 건조된 후에 원형의 방사선원이 폴리에틸렌 판위에서 이탈되어 나온다.

#### 3-2-2. 확산실험

확산실험은 물에 완전히 포화된 두 개의 2cm 확산셀 사이에 방사선원을 삽입하여 4cm 확산셀로 밀어 넣은 다음 다공성 금속여과기, 다공성 지지판 및 홀더를 체결한 후, 수조에서 혼합충전층 석탄회재의 wt%에 따라 3일에서 최고 9일까지 확산시간을 주었다. 다공성 지지판이 필요한 이유는 점토가 물에 접촉되면 매우 큰 팽윤압을 내므로 금속여과기를 보호하기 위해 사용된다. 확산이 충분히 이루어진 후에는 방사능 농도를 측정하기 위하여 0.5 mm 간격으로 압출기를 이용하여 혼합충전층을 절단하였다. 절단된 혼합충전층 시료 각각은 습윤밀도, 건조밀도, 수분함량 및 공극률을 알기 위하여, 절단 직후와  $110^{\circ}C$ 에서 24시간 정도 건조시킨 후의 상태에서 무게를 측정하였다. 건조된 각각의 혼합충전층 시료는 기하학적 구조(geometry)를 일정하게 하기 위하여 측정용 시료접시위에 아세톤으로 균일하게 분포시킨 후 10분간 저준위  $\alpha$ - $\beta$  방사선측정기로 시료의  $\beta$  방사능을 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 확산계수 결정

Back to back 확산실험법은 방사성핵종을 포함하는 얇은 점토막을 물에 완전 포화된 혼합충전층 중앙에 위치시키고 일정시간 확산이 이루어진 후, 꺼내어 거리별로 잘게 핵종의 분포상태를 조사하여 분석하는 방법[7, 8, 16-18]으로서 확산계수를 다음과 같이 구하였다. 최초의 방사선원의 세기를  $M$ 이라 하고, 선원의 두께가 매우 얇고 가정하면  $\delta$  함수로 취급할 수 있다. 시간  $t$ 가 흐른 다음, 거리  $x$ 에 따른 농도는 다음과 같이 풀 수 있다[19].

$$C = \frac{M}{2(\pi D_a t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (15)$$

따라서, 이 실험을 통하여 절보기 확산계수( $D_a$ )를 계산할 수 있다. (15)식에 log를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\ln C = \ln\left(\frac{M}{2(\pi D_a t)^{1/2}}\right) - \frac{x^2}{4D_a t} = A - \frac{x^2}{4D_a t} \quad (16)$$

식 (16)에서  $\ln C$ 를  $x^2$ 에 따라 그래프를 그리면 기울기로부터  $D_a$ 값을 구할 수 있다.

혼합충전층 중심으로부터 거리 제곱에 따른 절편당 방사능농도는 저준위  $\alpha$ - $\beta$  방사선측정기로부터의 측정값에서 자연방사능값을 빼서 구하였으며, cpm(count per minutes) 단위로 표시하였다. 자연방사능값은 0.5 mm 혼합충전층 절편당 약 10 cpm 정도였다. 이와 같이 하여 구한 혼합충전층의 석탄회재 wt%별 확산계수는 Table 1과 같으며, 혼합충전층 혼합비별 확산기울기 변화는 Fig. 2와 같다. 방사선원을 중심으로한 양쪽 확산계수 오차는 최대 9.29% 정도였다.

### 4-2. 혼합충전층에서의 혼합특성

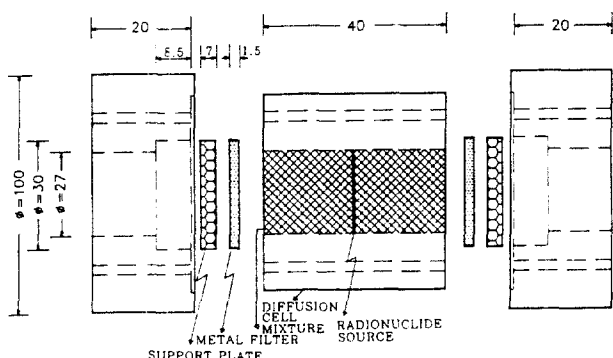
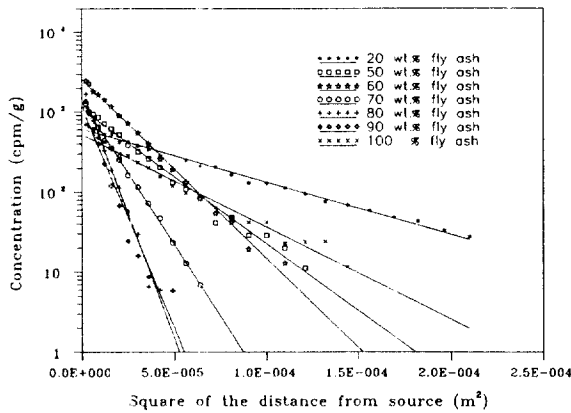
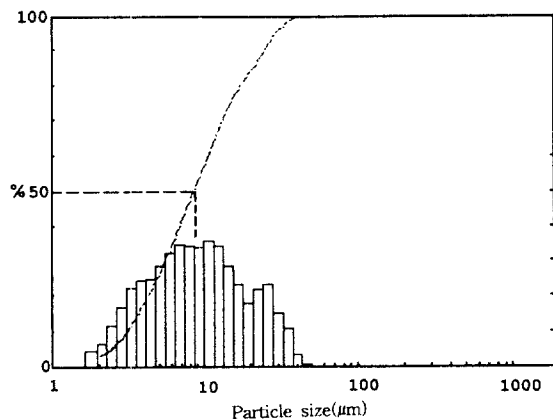


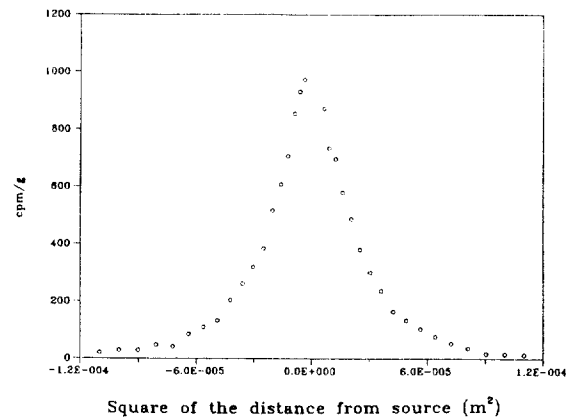
Fig. 1. Schematic diagram of diffusion cell for the diffusion of radionuclide source(unit in mm).

**Table 1. Diffusivity of Sr-90 with the variation of fly ash content in the beds**

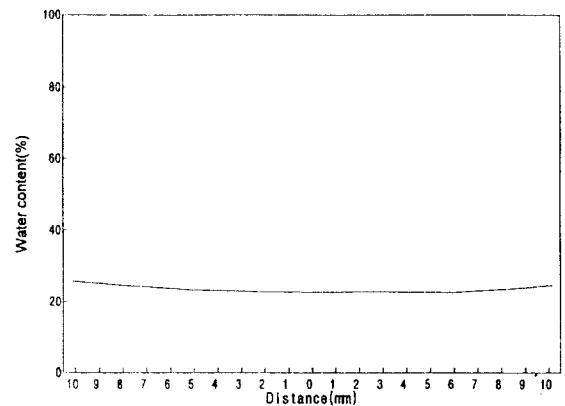
Fly ash content (wt%)	Diffusion time (sec)	Slope	Diffusivity( $D_a$ ) ( $m^2/s$ )
100	490200	-26571.7	1.92 E-11
100	490200	-24720.4	2.06 E-11
90	266800	-199063	4.71 E-12
90	266800	-210878	4.44 E-12
80	344400	-143584	5.06 E-12
80	344400	-167470	4.33 E-12
70	434800	-82580.1	6.96 E-12
70	434800	-75661.8	7.6 E-12
60	515100	-51553.4	9.41 E-12
60	515100	-62129.9	7.81 E-12
50	604300	-38620.5	1.07 E-11
50	604300	-41059.4	1.01 E-11
20	775500	-15434.1	2.09 E-11
20	775500	-14235.6	2.26 E-11

**Fig. 2. Effects of diffusion of Sr-90 on the mixing ratio in the beds of fly ash and clay.****Fig. 3. Typical particle size distribution of the mixture (50 wt% fly ash and 50 wt% clay).**

혼합의 대표성을 확인하기 위해서 혼합물에 대해서 각각 SAM 사진판독과 Sr-90 확산실험 그리고 입도분석을 수행하였다. 입도분석은 점토, 석탄회재, 그리고 혼합물 각각에 대해서 무작위로 5회씩 시료를 채취하여 입도를 분석하였다. 분석결과, SEM(Scanning electron microscopy) 분석에 의한 입자분포는 균일한 분포를 보였고, Sr-

**Fig. 4. Typical concentration profile of Sr-90 in the bed (50 wt% fly ash and 50 wt% clay).****Table 2. Chemical composition of fly ash**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	the others
64%	24%	6.3%	3.1%	1.0%	1.6%

**Fig. 5. Typical water content with the variation of distance from the center of the bed (50 wt% fly ash and 50 wt% clay, saturation time: 16 days).**

90을 이용한 확산형태도 Fig. 4와 같이 완전 대칭형태를 나타내었다. 또한 입도분석결과도 석탄회재의 입도가 10μm 이상, 점토의 입도가 10μm 이하로 Fig. 3과 같은 분포를 나타내고 있고, 5개의 분포곡선 모두 최초 혼합비의 ±5% 이내를 보이고 있어 혼합은 적절하게 이루어진 것으로 확인되었다.

확산실험에 사용된 석탄회재의 물리화학적 특성은 확인하기 위하여 I.C.P.(Inductively coupled plasma emission spectrometer)에 의한 화학분석을 수행하였는데, 그 결과는 Table 2와 같다. 이는 동일한 보령화력발전소에서 수거된 다른 석탄회재 분석결과와 아주 흡사하였다.

확산실험은 혼합충전층이 완전히 물로 포화된 조건에서 수행되어야 하기 때문에 포화시간 예측은 아주 중요하다. 석탄회재 50wt%와 100%의 혼합충전층에 대해서 혼합충전층을 16일간 증류수로 포화시킨 결과는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 포화가 충분히 이루어졌음을 확인하였다.

혼합충전층에서의 공극률은 석탄회재 함량이 증가됨에 따라 점점 더 작아진 것으로 나타났다(Fig. 6). 혼합충전층에서 점토비율의 증가는 공극률 증가의 원인으로 작용하는데 이는 점토가 높은 팽윤력

을 갖고 있기 때문에, 물분자가 점토입자 사이로 침투하게 되면 점토의 부피는 2-10배 증가하고 이로 인해 공극률은 점점 더 커지는 것으로 해석된다.

#### 4-3. 혼합충전층에서의 확산계수 분석

혼합충전층에 있어서 혼합물의 혼합비에 따른 Sr-90의 겔보기 확산계수( $D_p$ )는 건조밀도  $1.3 \text{ kg/m}^3$ 에서  $2.26 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $4.33 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 보여주었는데, 이를 건조밀도  $1.25 \text{ kg/m}^3$ 인 점토층에서의 Sr-90의 확산계수( $D_s=1.63 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ )와 비교해 본 결과, 석탄회재 20 wt%와 100 wt%의 혼합충전층의 확산계수를 제외하고는 훨씬 작은 값을 보여주었다.

석탄회재 50-90 wt%의 혼합충전층에서의 확산계수는 점토층에서의 확산계수의 1/2-1/5의 값을 보여주었다.

혼합충전층에서의 방사성핵종의 이동특성은 충전매질의 물리화학적 특성에 크게 좌우되므로 매질에 따른 분배계수를 비교해 보면, 점토가 550 ml/g인데 비해 석탄회재가 20 ml/g으로 상대적으로 아주 작고, 팽윤력이 있어서도 충전수의 작용으로 점토부피의 2-10배가 증가하는데 반해 석탄회재는 팽윤현상이 없다. 혼합충전층에서 석탄회재의 비율을 증가시키게 되면 자연히 높은 팽윤력을 지닌 점토의 비율이 작아지기 때문에 혼합충전층의 공극률은 작아지게 된다. 공극률 감소는 공극확산의 감소로 나타나며, 점토비율의 감소는 표면확산의 감소를 가져오는데 그 이유는 점토층에서 핵종이동의 대부분이 표면확산에 의해 이루어지기 때문으로[20], 혼합충전층의 겔보기 확산계수는 더욱 더 작아진다. 그러나 실험결과는 혼합충전층의 점토함량이 10 wt% 이하가 되는 어느 지점부터 확산계수가 급격히 증가하는 것으로 나타났는데, 그것은 혼합충전층에서 10 wt%의

점토함량만 가지고도 Sr-90에 대한 흡착 및 밀봉에 필요한 분배계수와 팽윤력을 충분히 유지할 수 있기 때문으로, 그 이하가 되면 혼합충전층에서 점토에 의해서 발휘되던 그 기능이 급격히 떨어지게 되고, 이 때 확산계수는 급격히 증가하게 될 것이다. 즉, 분배계수 감소는 확산계수의 증가로 나타나며, 팽윤력 감소는 유효공극률 증가로 이어지기 때문에, 겔보기확산계수가 증가한 것으로 생각된다. 100% 석탄회재 충전층에서의 겔보기 확산계수도 이와 마찬가지로 핵종이 이동할 수 있는 유효공극률의 증가와 분배계수 감소 때문에 다른 혼합충전층에서 보다 훨씬 크게 나타난 것으로 생각된다.

#### 4-4. 혼합충전층에서의 Sr-90의 거동

$$\text{음이온확산은 } D_p = \left( \frac{L}{L_e} \right)^2 \alpha D_w = f D_w \quad (11)$$

$$\text{양이온확산은 } D_a = \frac{D_p \theta_i}{K_d \rho_s} + D_s \quad (14)$$

석탄회재가 100%인 충전층에서는 Sr-90이 모두 큰 공극을 통해서 이루어진다고 가정하면  $D_s=0$ ,  $\theta_i=0$ , (14) 식은

$$D_a = \frac{D_p \theta_i}{K_d \rho_s} + D_s = \frac{D_p \theta_i}{K_d \rho_s} \quad (17)$$

석탄회재가 100%인 충전층에서의 실험결과는  $\rho_s=1.30 \text{ kg/m}^3$ 에서

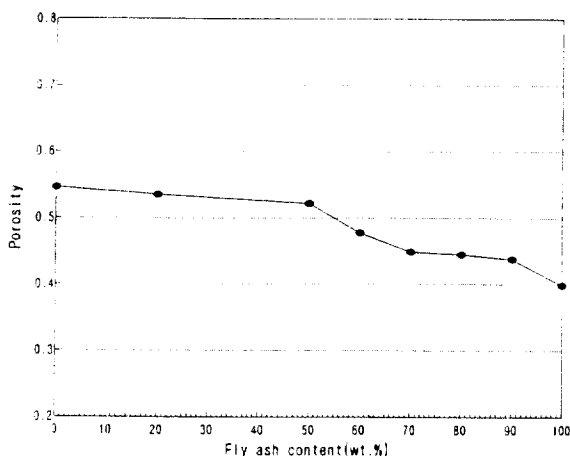


Fig. 6. Effects of fly ash content on the porosity in the beds of fly ash and clay.

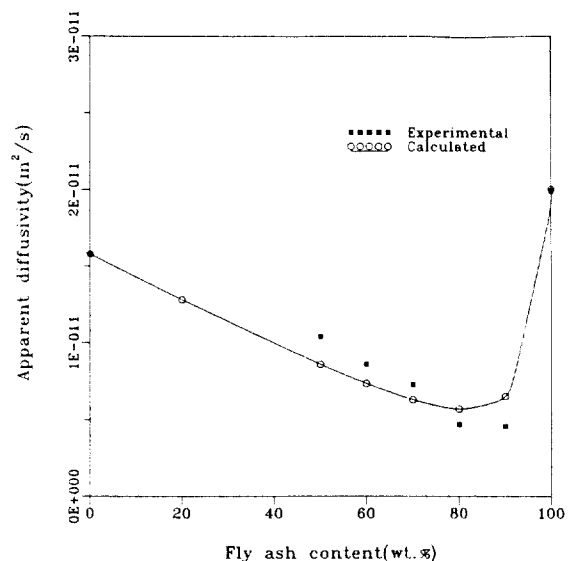


Fig. 7. Effects of fly ash content in the apparent diffusivity of Sr-90 in the beds.

Table 3. Values of  $K_d$  and  $D_a$  under the various fly ash content in the beds

Fly ash content (wt.%)	$K_d$ of Sr-90 for fly ash (ml/g)	$K_d$ of Sr-90 for clay (ml/g)	$K_d$ of Sr-90 for mixture (ml/g)	Porosity	Diffusivity( $D_a$ , $\text{m}^2/\text{sec}$ ) (calculated)
0	20	550	550	0.5457	1.58 E-11
20	20	550	444	0.5348	1.282E-11
50	20	550	285	0.5219	8.602E-12
60	20	550	232	0.4783	7.354E-12
70	20	550	179	0.4494	6.304E-12
80	20	550	126	0.4457	5.700E-12
90	20	550	73	0.4443	6.512E-12
100	20	550	20	0.3989	2.0 E-11

$D_a=2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , Sr-90에 대한 석탄회재의  $K_d=20 \text{ ml/g}$ [8],  $\theta=0.4$ , 따라서  $D_p=1.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , 여기서  $D_w$ 를 (13)식으로부터 계산하면  $2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 가 되며, (11)식으로부터  $f=0.65$ 가 구해진다. Kim 등 [20]은 겔보기 건조밀도가  $1.25 \text{ kg/m}^3$ 인 점토층에서 Sr-90의 이동이 대부분 표면확산에 의해 이루어진다고 하였으며, 이를 본 혼합충전층에 적용하면,  $D_a=D_s=1.58 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 이 된다. 따라서 혼합충전층에서의 Sr-90 거동을 석탄회재층 및 점토층 각각에서의 Sr-90 거동으로 보고, 혼합 구성비와의 관계를 산술적 형태로 나타내 보았다.

$$D_a = \frac{D_p \theta_i}{K_d \rho_s} w + D_s (1 - w) \quad (18)$$

여기서,  $w$ 는 석탄회재의 중량비

혼합비에 따른 혼합충전층에서의 Sr-90에 대한  $K_d$ 값은 혼합비에 의해 선형적인 값을 갖는다고 가정하였다. 이 값을 (18)식에 대입하면, 충전층 혼합비율에 따른 각각의  $D_a$  값을 계산할 수 있으며 그 결과는 Table 3과 같다. 이렇게 구한  $D_a$ 값과 실험값인  $D_a$ 을 충전층 혼합비율에 대해서 나타내면 Fig. 7과 같이 된다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 석탄회재 함량이 50 wt%-100%인 혼합충전층에서의 계산값은 실험값과 아주 잘 일치함을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

(1) 실험결과, 석탄회재의 첨가비율이 20-100 wt%의 범위인 석탄회재-점토 혼합충전층에서의 Sr-90 방사성핵종의 확산계수는  $4.33 \times 10^{-12}$ ~ $2.06 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 단일의 점토충전층에서의 확산계수보다 훨씬 작은 값을 보여주고 있어, 석탄회재를 방사성폐기물처분장의 충전물로서 적절히 활용하면 경제성 및 안전성측면에서 큰 효과를 기대할 수 있는 것으로 나타났다.

(2) 석탄회재-점토의 혼합충전층에서 Sr-90의 확산계수 고찰결과, Sr-90의 이동이 석탄회재층에서는 대부분 공극확산에 의해 일어나며 점토층에서는 대부분 표면확산에 의해 이루어진 것으로 나타났으며, 단일물질층에서의 확산계수를 기준으로 각 매질의 혼합비와  $K_d$ 값을 보정하여 계산한 확산계수값은 실험값과 잘 일치하였다.

(3) 석탄회재-점토 혼합충전층의 확산계수가 점토 단일충전층의 확산계수보다 작아진 원인은 혼합으로 인해 공극률이 감소되었기 때문에 공극확산에 의한 양이온 이동이 줄어들게 되었으며, 이동되는 양이온의 대부분도 혼합충전층의 비교적 높은 흡착특성 때문에 핵종이동은 훨씬 더 줄어든 것으로 해석된다. 이는 다시 말해 분배계수가 매우 작은 물질의 경우에는 분배계수가 거의 영향을 주지 않지만, 분배계수가 큰 물질에서는 상당한 영향을 줄 수 있음을 의미한다.

## 사용기호

C	: solute concentration in the liquid phase [mol/m <sup>3</sup> ]
$D_a$	: apparent diffusivity [m <sup>2</sup> /s]
$D_e$	: effective diffusivity [m <sup>2</sup> /s]
$D_p$	: pore diffusivity [m <sup>2</sup> /s]
$D_s$	: surface diffusivity [m <sup>2</sup> /s]
$D_\infty$	: ionic diffusivity in infinitely dilute solution [m <sup>2</sup> /s]
f	: formation factor
G	: the solute concentration in the liquid phase in the nonflowing void [Kg/m <sup>3</sup> ]
$K_d$	: distribution coefficient [m <sup>3</sup> /Kg]
L	: real pore length [m]

L <sub>e</sub>	: effective pore length [m]
m	: mass of solute [Kg]
R	: gas constant [8.3144 VC/°K-mole]
T	: absolute temperature [°K]
$U_i$	: ionic mobility [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> ]
V	: volume of solution [m <sup>3</sup> ]
x	: distance [m]
X	: the amount adsorbed on the solid surface [Kg]
w	: weight fraction of fly ash in the mixture
z <sub>i</sub>	: valency of ion i
$\alpha$	: relative mobility or fluidity of water
$\theta$	: porosity
$\theta_e$	: effective porosity
$\theta_i$	: macro porosity
$\rho_s$	: dry bulk density of clay [Kg/m <sup>3</sup> ]
F	: Faraday constant [96,490 coulomb/equiv.]

## 참고문헌

- Grim, R.E.: "Clay Mineralogy", McGraw Hill Co., New York (1968).
- Higgo, J.J.W.: "Clay as a Barrier to Radionuclide Migration", DOE/RW 86.082(1978).
- Pusch, R.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **84**, 791(1987).
- 송동철, 최명환, 김중학: "성토재로서의 석탄회 이용방안 연구", KRC-90H-J06(1992).
- 황주호, 최종원: "방사성폐기물처분장의 혼합유탄층재 연구", 한국전력공사(1993).
- Pusch, R.: "Use of Clays as Buffers in Radioactive Repositories", KBS TR 83-46(1983).
- Torstenfelt, B., Allard, B., Andersson, K., Kipatsi, H., Eliasson, L., Olofsson, U. and Persson, H.: "Radionuclide Diffusion and Mobilities in Compacted Bentonite", KBS TR 83-34(1983).
- Torstenfelt, B.: "Migration of Fission Products and Actinides in Compacted Bentonite", SKB TR 86-14(1986).
- Konishi, M., Okajima, Y., Yamamoto, K. and Yanagi, T.: "Physical and Chemical Properties of Bentonite-Loam Mixture as Backfill Materials", Proceedings of the 1989 Joint Int. Waste Management Conference, **1**, 475(1989).
- Igarashi, T.: "Possibility of Fly Ash as Backfill Material", Central Institute of Electric Power Industry, Proceedings of the 1991 Joint Int. Waste Management Conference, **1**, 121(1991).
- Skagius, K. and Neretnieks, I.: "Diffusion Measurements of Cesium and Strontium in Biotite Gneiss", KBS TR 85-15(1985).
- Meyer, D. and Howard, J.J.: "Evaluation of Clays and Clay Minerals for Application to Repository Sealing", ONWI-486(1983).
- Mokady, R.S. and Low, P.F.: *Soil Science*, **105**, 113(1968).
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R.: "Electrochemical Methods", John Wiley and Sons, New York, 67(1980).
- 김홍태, 박상훈, 석태원, 이용우, 이모성: KINS/AR-048(1991).
- Torstenfelt, B. and Anderson, K.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, **6**, 295(1985).
- Torstenfelt, B.H., Kipatsi, B.H., Andersson, K., Allard, B. and Olofsson, U.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, **11**, 659(1982).
- Torstenfelt, B., Allard, B. and Kipatsi, H.: *Soil Sci.*, 513(1985).

19. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", Oxford Press, London(1956).
20. Kim, H. T., Suk, T. W., Park, S. H. and Lee, C. S.: "Diffusivities for Ions through Compacted Na-Bentonite with Varying Dry Bulk Density", *Waste Management*, **13**, 303(1993).