

## PE 첨가에 의한 방사성폐수지 아스팔트고화체의 특성연구

김태국\*, 손중식, 김길정, 안섭진, 정인하  
한국원자력연구소

### 요 약 문

방사성 폐이온교환수지 아스팔트고화체를 처분장 등지에서 장기간 저장시 안전성 확보를 위하여 물리적 강도가 높고 고화체내에서 방사성핵종의 침출저항성 및 처리시 감응의 효과가 우수한 고화체 연구가 필요하게 되었다. 실험에 사용된 이온교환수지는 입상형 양이온 교환수지를 대상으로 하였으며 고화매질로서는 도로포장용으로 생산되는 직류아스팔트 60/70을 사용하였다. 고화보조제는 방사성 고체폐기물 포장시 사용되어 폐기물로 발생되는 페폴리에틸렌(페PE) 필름을 사용하였다. 실험결과 고화체의 형태안정성은 PE 함유량이 10 wt% 이상일 때 고화체 형태를 그대로 유지할 수 있으며 압축강도는 414 kPa(60 psi) 이상을 나타내었다. 최적의 운전조건은 이온교환수지, PE 함유량이 건조기준으로 각각 30~50 wt%, 10~25 wt% 이며, 고화온도는 170~200℃이다. 고화체의 침출특성은 확산(diffusion)으로 해석이 가능하며, 유효확산계수(De)는 Cs, Co의 경우 각각  $1.621 \times 10^{-7}$ ,  $1.186 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/day로 나타나고, Leachability index는 각각 11.7, 13.8로 미국 원자력위원회(NRC)가 요구하는 기준값 6보다 훨씬 높게 나타났다.

### 1. 서 론

아스팔트고화에 관한연구는 1960년대 유럽을 중심으로 활발히 수행되기 시작하였으며 1965년 벨기에에서 처음으로 상용화된 아스팔트고화 처리시설이 가동되면서 아스팔트고화공정이 실용화 되었다.[1.2] 아스팔트는 시멘트와 함께 원자력 산업 초기부터 폐기물의 고화매질로 사용되어 왔다.[3.4] 아스팔트 고화는 시멘트 고화의 단점인 고화에 따른 부피증가, 핵종의 높은 침출을 등을 보완하기 위하여 개발되어 왔다. 그러나 아스팔트고화처리시 고화체내의 균일한 밀도를 만들기 위하여[5] 폐수지의 경우에 분쇄와 같은 전처리공정을 거쳐야 하며 아스팔트의 연성성질로 인하여 안정된 형태로 장기간 저장이 어려운 뿐만 아니라 물과접촉시 팽윤의 원인으로 방사성물질이 누출된다는 단점이 있다.[6.7] 현재까지 아스팔트고화체의 안정성에 관한 많은 연구가 수행되고 있으나 고화체 내에서 수지의 침강, 팽윤, 침출 등의 문제점으로 인하여 폐수지의 함량이 소량으로 처리되고 있는 실정이다. 본 연구는 폐이온교환수지를 전처리 과정없이 처리함량을 극대화하고 안정된 고화체를 제조하기 위하여 입상형 양이온교환수지에 도로포장용 직류아스팔트 60/70을 혼합하고 여

기에 PE이 아스팔트와 폐수지의 혼합체내에서 가교역활을 한다는 판단아래 방사성폐기물 포장, 수집용으로 사용되어 폐기물로 발생되는 폐폴리에틸렌(폐PE) 필름을[8] 고화보조제로 첨가함으로써 고화체의 균일성, 강도강화, 수분과접촉시 고화체의 팽윤 및 침출을 최소화 하는 안정된 고화체를 개발 하였다. 따라서 본 연구에서 도출한 최적조업조건을 원자력 관련시설의 폐수지 아스팔트고화 처리공정에 반영하므로써 안정성확보에 기여하고자 한다.

## 2. 실험

### 가. 실험재료

#### 1) 아스팔트

아스팔트는 비활성물질이며 방수성, 침출저항성 및 감용율이 우수하고 가격이 저렴하여 고화매질로 많이 사용되고 있다. 본 실험은 고화공정의 용이성과 고화보조제인 PE 필름을 첨가한다는 목적으로 실험에 사용되는 아스팔트는 침입도 60/70인 직류 아스팔트를 사용하였다.

#### 2) Polyethylene

실험에 사용된 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)은 친수성이 없으므로 아스팔트고화체를 장기간 저장시 침출을 억제한다는 장점과 폐기물 중간포장용으로 사용하는 폐비닐을 처리한다는 목적으로 방사성폐기물 포장, 수집용 폐폴리에틸렌 필름을 고화보조제로 사용하였다.

#### 3) 이온교환수지

실험에 사용된 이온교환수지는 방사성폐기물 처리공정에서 사용하고 있는 입상형 양이온교환수지 SK-1B를 사용하였다. 수지의 흡착능력인 2meq/gr에 맞추어 Co, Cs 이온을 수지에 흡착시켰으며 건조상태로 밀봉보관하여 실험에 사용하였다.

## 3. 실험장치 및 방법

### 가. 실험장치

Fig.1은 회분식 pot형 실험장치로 반응기 용량은 4ℓ이며 내경이 18.7 cm 이다. 반응기는 이중벽으로 만들어 열매체유에 의해 반응기 내부의 온도가 국부적인 과열없이 균일하게 유지될 수 있게 하였다. Mixer는 70~550 rpm 까지 조절이 가능하며 혼합물은 3개의 날개에 의하여 혼합된다. 반응기 내부에는 혼합물의 온도를 감지하는 온도 센서가 설치되어 있으며 Mixer하단의 스크루우는 혼합물을 용이하게 배출할 수 있도록 제작하였다.

### 나. 실험방법

#### 1) 시료 준비

고화보조제인 폴리에틸렌은 아스팔트에 대한 무게비를 기준으로 하고 수지의 함유율은 고화체 전체에 대한 무게비를 기준으로 하여 아스팔트, 고화보조제, 수지의 무게를 달아 반응기에 넣고 서서히 열매체유를 가열하여 실험온도인 180℃로 고정하였다. 교반기의 회전수는 70rpm에서 시작하여 고화체가 완전히 혼합되는 250rpm 까지 서서히 증가시켜 고정하였다. 각각의 실험항목에 맞추어 고화체는 내경 5cm, 높이 8.5 cm인 테프론으로 제작된 mold용기에 시료를 받았으며 실온에서 24시간 냉각시킨후 mold를 제거하여 실험을

수행하였다.

## 2) 실험방법

고화체 형태안정성을 평가하기 위하여 수지 30wt%, 40wt%, 50wt%에 아스팔트에 대한 무게비로 PE를 각각 0, 5, 10wt% 를 혼합한 고화체를 실온에서 90일간 노출하고 형태 변화를 관찰하였다. 고화체내 수지의 밀도분포를 알아보기 위하여 수지 함유량이 40 wt% 이고 PE첨가 함유율이 0wt%, 5wt%, 10wt%, 15wt% 로 제조된 고화체를 실온에서 24시간 냉각후 3등분하여 상중하의 밀도를 측정하였다. 압축강도 측정은 ASTM에서 규정한 고화체 시료 높이에 대하여 0.05 in/min.in 의 속도로 압축시켜 고화체가 10% 변형되었을 때의 강도를 측정하였다. 고화체품질과 가장 밀접한 관계인 침출저항성을 알아보기 위하여 ANS 16.1 (American Nuclear Society)의 semidynamic 방법을 사용하였으며 침출액/시료 표면적비율은  $10 \pm 0.2$  cm로 하였다. 원자력 관련시설에서 발생하는 방사성폐수지중에는 Cs-137과 Co-60핵종이 대부분이므로 본 실험에서도 Co 와 Cs 이온을 사용하였다. 침출액 교환시기는 실험시작 2, 7, 24시간경과시마다 이후 1일 간격으로 4일동안 시료를 취하고 이후 14, 28, 43일 간격으로 총90일동안 매회 탈염수를 교환하며 시료를 취하여 Co 와 Cs 농도변화를 측정하였다

## 4. 결과 및 고찰

### 가. 고화체 혼합조건

폴리에틸렌과 수지의 함유율이 증가됨에 따라 혼합은 더욱더 짧은 시간내에 이뤄졌다. 그러나 수지가 40wt%이고 폴리에틸렌의 함유비가 25 wt%를 초과하면 혼합물의 점도가 증가하여 Mixer 중앙부분으로 혼합물이 편중됨에 따라 혼합물배출에 어려움이 있었다.

### 나. 고화보조제 PE첨가의 영향

Fig.2는 고화체를 대기중에 장기노출시 형태변화를 관찰하기 위하여 수지 30wt%, 40wt%, 50wt% 에 PE를 각각 0, 5, 10wt% 를 혼합한 고화체를 사진으로 나타내었다. 90일 경과후에도 PE 10wt%가 첨가된 고화체는 수지함량에 관계없이 안정된 형태를 유지하였다. 수지입자는 아스팔트고화체 내에서 밀도의 불균일성으로 인해 고화체에 creak을 야기할 수 있다. 그러므로 Fig.3은 수지 함유량이 40wt%이고 PE첨가 함유율이 0wt%, 5wt%, 10wt%, 15wt% 일 때 고화체내 상중하부분에서 수지의 밀도분포 변화를 나타낸 것이다. PE함량이 증가될수록 고화체 밀도가 낮아지는 원인은 저밀도PE이 많이 첨가됨으로서 고화체내 평균 밀도는 감소되며 수지함량이 40wt%이고 PE10wt% 일때 고화체내 밀도분포는 균일하게 형성되었으며 고화혼합물이 냉각되는 동안 PE가 아스팔트와 수지사이에서 가교역활을 하여 수지가 침강되는 것을 방지하는 것으로 생각된다. Fig.4는 고화체의 형태안정과 매우 밀접한 관계가 있는 압축강도를 알아보기위하여 수지함량당 폴리에틸렌의 첨가량 변화에 따른 고화체의 압축강도 변화를 나타낸 것으로 PE함량이 10wt%이고 수지함량이 50wt%일 때  $Y=66.9x-225.4$ 와 수지함유량이 40wt%일 때  $Y=51.89x-176.5$ 로 표시되며 이때 고화체압축강도는 기준값인 414KPa(60psi)를 초과하는 값을 얻었다. 따라서 고화보조제인 PE를 사용하여 방사성폐수교환수지를 아스팔트로 고화처리하는 조업범위는 PE함량이 10-25wt%, 수지는 건조기준으로 30-50wt%이며 PE10wt%, 폐수지 40 wt%의

고화조건이 최적조건으로 도출되었다.

#### 다. 침출특성

최적고화조건으로 도출된 수지 40wt%에 폴리에틸렌 10wt%를 첨가하여 아스팔트고화한 고화체를 준유동법으로 90일간 침출실험한 결과 폐수지아스팔트고화체의 침출 메커니즘은 Semi-Infinite Medium Model의  $CEL = \frac{\sum a_n}{A_0} = 2 \frac{S}{V} \left[ \frac{Det}{\pi} \right]^{1/2}$  의 확산(diffusion)식 으로 해석된다. 시간에 따른 침출율은 Cs의 경우  $Y=4.833E-4X + 3.2E-4$ 와 Co의 경우  $4.134E-5X + 3.02E-5$ 로 표시되며 유효확산계수(De)는 Cs의 경우  $1.621E-7$ 과 Co의 경우  $1.186E-9 \text{ cm}^2/\text{day}$ 로 매우 낮은 값을 유지하였다. Leachability index도 미국 원자력위원회(NRC)가 요구하는 기준값 6보다 훨씬높은 11.7과 13.8로 침출저항성은 매우 우수한 것으로 판명되었다.

### 5. 결 론

1. 고화보조제인 폴리에틸렌 함유율이 높을수록 혼합은 더욱 짧은 시간에 일어났다. 그러나 폴리에틸렌 함유비가 25 wt% 를 초과하면 혼합물이 Mixer중앙부분으로 편중됨에 따라 혼합물배출에 어려움이 있었다.
2. 수지의 함유율이 40wt%이고 폴리에틸렌이 10wt% 첨가했을때 고화체형태는 매우양호하였으며 수지의 밀도분포는 고화체내에 균일하게 분포 되었다.
3. PE10wt% 첨가시 고화체압축강도는  $Y=51.89x-176.5$ 로 표시되며 고화조건외 기준값인 414KPa(60psi)를 초과하는 안정된 값을 얻었다.
4. 아스팔트고화체의 침출메커니즘은 확산에 의한 것으로 해석되며 유효확산계수(De)와 Leachability index는 Cs의 경우  $1.621E-7 \text{ cm}^2/\text{day}$  와 11.7로 침출효율은 매우좋은 것으로 나타났다.
5. 폐PE필름을 사용하여 폐이온교환수지를 아스팔트로 고화처리하는 조업조건은 폴리에틸렌10-25wt%, 수지30-50wt%의 범위이며 폴리에틸렌 10wt%, 수지 40wt%의 혼합율이 최적조건으로 판명되었다.

### 참 고 문 헌

1. Hild, W., Kluger, W., and Krause, H., "Bituminization of radioactive wastes at the nuclear research center karlsruhe-Experience from plant operation and development work", ISBN 92-64-01509-4, P. 129-145, 1976
2. Burns, R. H., "Solidification of low-and intermediate-level wastes", Atomic Energy Review 9, P. 547-599, 1971
3. Lefilate, G., and Radi, L., "Solidification of liquid medium level residues by means of bitumen", CEA-R-4378, P. 90, 1973
4. Harfors, Co., "Properties of bitumenized radioactive waste from the plant of Barseback", Report prav 1.22, 1979

5. Valkinen, M., Vuorinen, U. and Uotila, P., "The interaction of bituminized Ion-exchange resins with different leachants", Materials Research Society Vol. 44, P. 977-984, 1985
6. Bowerman, B. S., *et al.*, "An evaluation of the stability tests recommended in the Branch technical Position on waste forms and container materials", NUREG/CR-3829, 1984
7. Fuhrmann, M., Pietrzak, R. F. and Franz, E. M., "Optimization of the factors that accelerate leaching", BNL-52204, 1989
8. IAEA, "Immobilization of low and intermediate level radioactive wastes with polymers", technical Reports Series No. 289, 1988

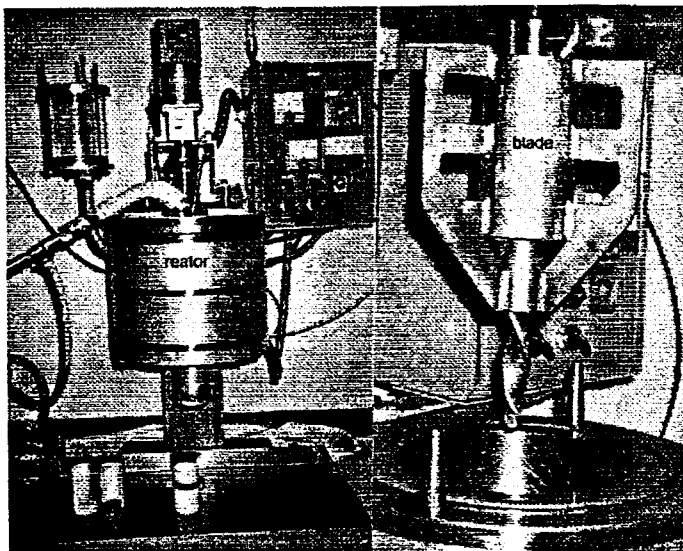


Fig. 1 View of pot type equipment and mixing blade for the production of bituminized waste forms

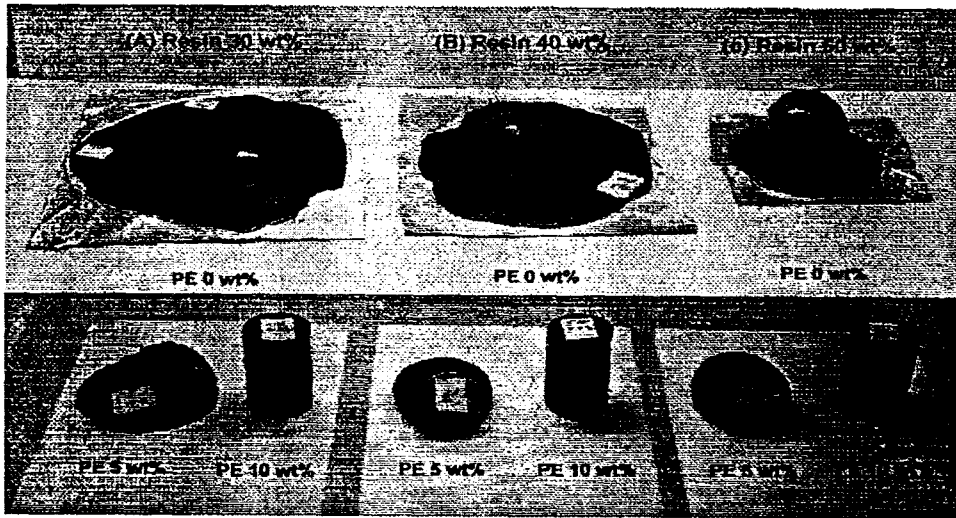


Fig. 2 The Appearance of Bituminized Waste Forms after 90 days

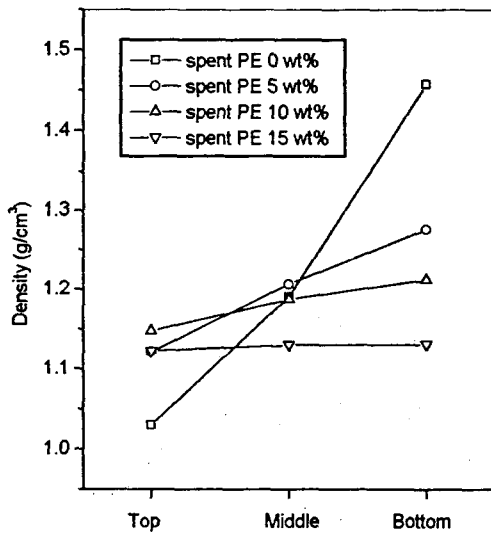


Fig. 3 Waste form loading distribution (resin loading 40wt%)

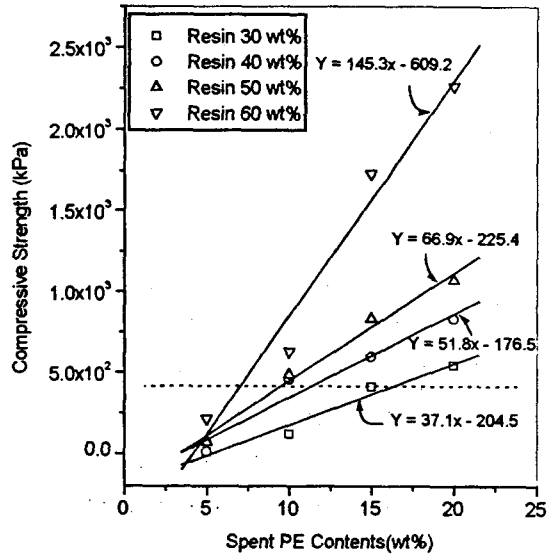


Fig. 4 The effect of spent PE contents on the compressive strength of bituminized waste forms (deformation 10%)