

## 방사성폐기물 아스팔트 고화체 안정화 특성연구

### A Development of the Stabilization Technology for the Solid Form of Radioactive Waste

\*김태국, 이영희, 이강무, 안섬진, 손종식  
한국원자력연구소

#### 요 약

본 연구에서는 방사성폐기물 아스팔트고화체를 장기간 저장시 형태유지가 되지 않는 단점을 보완하기 위하여 폴리에틸렌을 고화보조제로 아스팔트에 첨가하여 전처리의 분쇄 공정없이 입상수지를 직접 고화처리 함으로서 시멘트 고화체처럼 형태안정성을 지니는 아스팔트 고화체를 제조하는 방법을 개발하고 이 방법에 의해 제조된 고화체의 침출특성을 평가하여 실제 방사성 폐이온교환수지 처리에 적용함을 그 목적으로 하였다. 실험결과 고화보조제인 폴리에틸렌은 아스팔트와 폐수지가 혼합된 고화체내에서 가교역활을 하며 PE 함유량이 10 wt% 이상일 때 장기간 노출실험에서도 고화체 형태를 그대로 유지하였다. 최적조업조건은 폐수지의 함유량이 무게비로 40wt% 이고 PE의 함유량이 10wt%이며 이때 고화체내부에 수지입자의 밀도도 균일하게 분포됨을 확인하였다. 실험은 폐이온교환수지에 아스팔트를 혼합하고 여기에 폴리에틸렌(PE) 필름을<sup>1)</sup> 고화보조제로 첨가함으로써 고화체의 균일성, 수분과 접촉시 고화체의 침출을 최저로 하는 안정된 고화체를 개발 하였다.

#### Abstracts

In this study, a modified bituminization technology has been developed, which needs no grinding of the granular resin waste, and enables the solid form to keep its shape stability as good as that of a cemented solid form. Also, the study intended to apply the developed technology to the practical treatment of radioactive resin waste. In the experiment, the granular type resin was used and the straight-run distillation bitumen with penetration rate 60/70 was used as the solidifying agent. The PE was used as the additive. The shape stability increased remarkably with the additive of PE, which act as a binder in the solid form. The shape of the solid form was maintained without failure during the long-term exposure test when the additive content of spent PE is more than 10wt %. The proper ranges of bitumen content, PE content and operating temperature are 30-50wt%, 10-20wt% and 180°C respectively. The bituminized solid form of radioactive resin waste by the technology of this study has the remarkably superior quality than the conventional solid forms, partially for the shape stability.

## 1. 서 론

방사성액체폐기물 처리과정에서 발생하는 폐이온교환 수지는 주로 시멘트, 아스팔트, 고분자물질(Polymer)에 의하여 고화 처리되고 있다.<sup>2,5)</sup> 시멘트 고화체에 비하여 아스팔트 고화체는 폐기물 감용율이 우수하고 방사성물질의 침출율이 낮다는 장점이 있다. 그러나 아스팔트 고화처리시 고화체내의 균일한 밀도를 만들기 위하여 폐수지의 경우에 분쇄와 같은 전처리공정을 거쳐야 한다. 또 폐수지로 고화 처리된 아스팔트 고화체는 안정한 형태로 장기간 저장이 어려울 뿐만 아니라 물과 접촉시 팽윤등으로 인하여<sup>6)</sup> 방사성물질이 누출된다는 단점이 있다. 본 연구는 고화처리의 매질로 사용되는 아스팔트의 물리, 화학적 성질을 조사하고 고화처리기술과 고화공정을 조사하였다. 이 문헌연구를 토대로 액체폐기물 처리시 이온교환공정에서 사용하고 있는 입상형 양이온교환수지에 도로포장용 직류아스팔트를 혼합하고 여기에 폴리에틸렌을 고화보조제로 첨가하였다. 실험결과 고화체내의 수지의 균일성, 강도강화, 수분과 접촉시 고화체의 팽윤 및 침전을 최저로 하는 안정된 아스팔트 고화체를 개발 하였다. 본 연구를 통하여 방사성 아스팔트 고화체는 장기간 저장에도 형태안정성이 유지되어 안정성을 확보할 수 있으며 고화시 폐수지의 함량을 높힘으로 감용율을 증대할 수 있고 방사성 폐이온교환수지의 제약 요건인 고화체의 불균일성, 수분과 접촉시 고화체의 팽윤 및 침출을 최저로 하는 안정된 아스팔트 고화체를 개발하고 고화체내의 불균일한 밀도분포등의 단점을 해소하므로서 고화체 안정성 확보에 기여하고자 한다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 아스팔트의 기계적, 유동학적 성질

아스팔트는 열가소성이며 다양한 기계적 작용을 받기 쉽다. 변형에 대한 기계적 저항성의 척도는 절대점도 단위인 poise로 측정될 수 있다. 아스팔트에 있어서 흐름은 순수액체 또는 뉴튼유체의 흐름에서 이탈하는 것이 일반적이며 소성(plastic)적 행동의 다양한 형태가 발견 된다. 아스팔트의 가장 중요한 특성은 흐름 또는 유동학적 성질이다. 아스팔트는 순수한 점성적 흐름특성을 가지는 것과 소성적 흐름특성을 가지는 것으로 나눌 수 있다. 소성적 아스팔트(plastic bitumen)는 아스팔텐을 더 많이 함유하고 점성적 아스팔트(viscous bitumen)에서 만큼 잘 분산되지 않는다. 경험적인 실험이 아스팔트의 흐름특성을 측정하는데 이용되고 있으며, 가장 중요한 실험은 침입도와 연화점이다. 아스팔트는 침입도가 5 또는 그 이하에서 부터 300 이상까지 다양하게 침입도 등급을 생산한다. 다양한 목적에 비해 순수한 점성적 흐름 특성을 지닌 아스팔트는 적응성이 만족스럽지 못하다. 가장 단단한 점성적 아스팔트조차 작은 압력에도 시간이 지남에 따라 흐름이 있을 수 있다. 아스팔트의 압축성은 아스팔트-폐기물 고화체의 땅속 매립에 중요한 요소가 된다. 압력하에서 일정량의 순수 아스팔트의 부피변화는 온도에 따른 부피변화와 비교하여 상대적으로 적다. 아스팔트의 압축성은  $40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$ 이고  $1^\circ\text{C}$ 당 열팽창계수가  $600 \times 10^{-6}$  이므로 온도  $1^\circ\text{C}$ 하강에 따른 부피변화는 압력에서  $15 \text{ kg/cm}^2$  상승에 따른 부피변화량과 같다.

#### 2.1.2. Polyethylene

폴리에틸렌은 화학적으로 매우 안정된 플라스틱이며, 많은 약품에 잘 견디는데 할로젠이나 강산화성 물질에는 침식된다. 방향족 탄화수소 및 염화 탄화수소계의 용제는  $70^\circ\text{C}$  이상에서 용해하

지만 상온에서는 저항성이 있다.

폴리에틸렌의 성질은 밀도에 따라서 차이가 있는데 0.91~0.925 g/cm<sup>3</sup>을 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 0.926~0.94 g/cm<sup>3</sup>을 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 0.941~0.965g/cm<sup>3</sup>을 고밀도(HDPE)로 분류한다. 수증기, 기체, 액체의 투과율은 밀도가 증가할수록 낮으며, 충격강도 또한 낮아진다. 밀도가 커지면 인장강도는 증가한다.

폴리에틸렌은 일반적으로 열안정성은 좋은 편인데 산소에 접촉하지 않을 때는 290℃ 까지 용융할 뿐 안정하며 300℃ 이상에서는 분해를 개시한다. 연화온도는 저밀도 일때는 105℃, 고밀도일때는 124℃ 정도이다. 실험에 사용된 폴리에틸렌은 농업용 필름제조에 주로 사용되는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)으로 사업적으로 제조된 칩형태를 사용하였다.

## 2.2. 실험장치 및 방법

고화체내의 수지의 균일성 및 고화체의 팽윤등 안정된 아스팔트고화체를 개발하기 위하여 고화매질로 침입도 60/70의 낮은 침입도를 갖는 직류 아스팔트를 사용하였으며 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 필름을 고화보조제로 사용하였다. 또한 실험에 사용된 이온교환수지는 입상형 양이온수지를 분쇄하지 않고 실험에 직접 사용하였다. 회분식 Pot형 아스팔트 고화장치는 아스팔트 고화장치 중에서 가장 단순한 형태이며 폐기물에 포함된 입자의 크기가 미세하지 않아도 장치에 손상을 주지 않으므로 입자가 있는 폐기물에 적합하다. 용량이 4ℓ인 실험장치의 반응기는 이중벽으로 만들었으며 혼합물이 용이하게 배출할 수 있도록 Mixer는 스크류 형태로 제작하였고 반응기의 뚜껑은 혼합시 증발되어 나오는 증기를 응축할 수 있도록 하였다. 본 실험에서 고화보조제인 폴리에틸렌을 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. 완전히 혼합된 혼합물은 각각의 실험항목에 맞도록 mold용기에 시료를 받았으며 실온에서 24시간 냉각 시킨후 mold를 제거하여 실험을 수행하였다. 실험항목으로는 고화보조제 첨가량에 따른 혼합 및 혼합물 배출가능성을 관찰하고 대기중에 고화체시료를 장기간 놓아 고화체의 형태안정성을 평가하였다. 폐수지 함량을 40wt%, 50wt%, 60wt%로 하고 PE의 양을 10wt%로 첨가하여 제조된 시료를 증류수에 일정 기간동안 침수시켜 팽윤율 및 침출을 관찰하였다. 또한 고화체내의 수지 밀도분포 상태규명을 위하여 고화체를 3등분하여 상중하의 밀도를 측정하였으며 ASTM D36의 Ring and Ball 방법을 사용하여 고화체의 점도를 측정하였다.

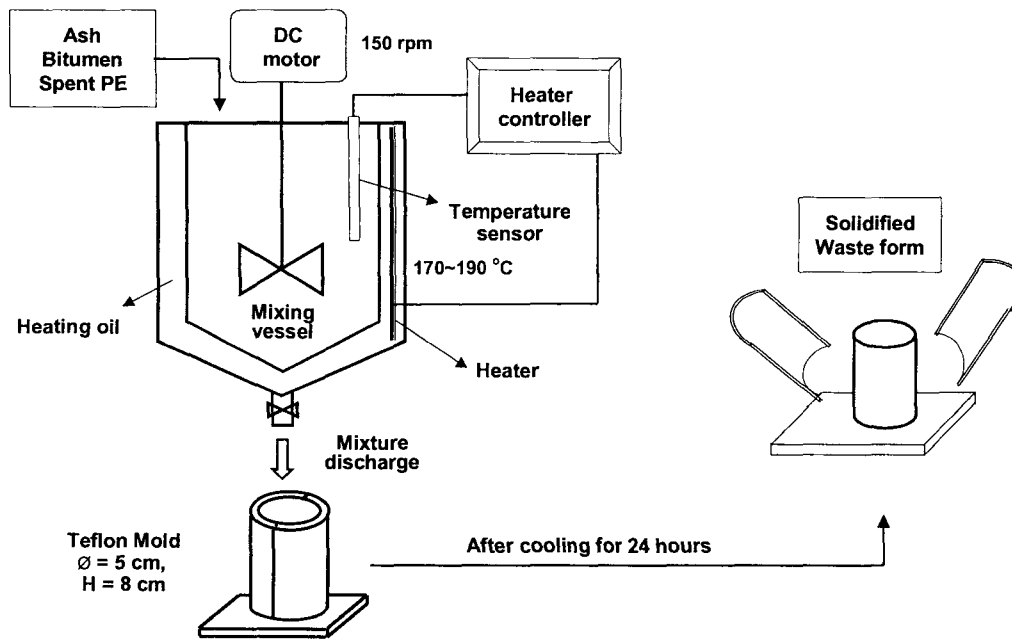


Fig. 1. View of heated mixing vessel and mixing blade for the production of laboratory scale asphalt waste forms

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 고화체 혼합 및 배출조건

실험에 사용된 아스팔트와 폴리에틸렌의 용융온도는 각각 49°C 와 105°C 이므로 혼합물의 반응온도를 서서히 증가시키면 50°C 전후에서 아스팔트가 먼저 용융되기 시작하였고 100°C 전후에서 폴리에틸렌이 용융되어 반응적정 온도인 180°C에서는 아스팔트와 폴리에틸렌, 폐수지가 완전히 혼합되었다. 폐수지가 40wt% 이고 폴리에틸렌의 함유비가 25wt%를 초과하면 혼합물의 점도가 급격히 증가하여 Mixer 중앙부분으로 혼합물이 편중됨에 따라 혼합물배출이 잘 이뤄지지 않았다.

#### 3.2. 연화점측정

아스팔트는 연화점이 낮아 상온에서도 고화체드럼으로 부터 미세한 공간을 통하여 아스팔트가 흘러나옴으로서 저장관리 측면에서 많은 문제점을 야기시킬 수 있다. PE 함유율을 0w%, 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%로 증가시키고 수지함량을 30, 40, 50, 60wt%로 변화시키면서 제조된 고화체를 Ring and Ball 방법에 의해 연화점을 측정한 결과로서 수지함량과 PE함량이 증가할수록 연화점은 증가하였다. 이는 고화체내에서 PE가 아스팔트와 혼합되면서 체인고리 역할을 하여 고화체의 밀도분포를 균일하게 하고 강도를 증가시켜 연화점을 높혀 준다고 생각된다.

#### 3.3. 밀도분포도

제조된 고화체를 실온에서 24시간 냉각후 3등분하여 상중하의 밀도를 측정하였다. 제조된 고화체의 상중하의 밀도를 측정한 결과 PE첨가 함유율이 5wt% 이상만되면 고화체내 수지의 밀도분

포는 약  $1.1-1.3\text{g/cm}^3$ 으로 균일하게 분포되었으며 폴리에틸렌 15wt% 첨가시 수지함량 40w%의 고화체 밀도는  $1.12\text{g/cm}^3$ 로 폐수지는 고화체내 상중하부분에서 매우 균일하게 분포되었다. 수지함량이 증가할수록 고화체의 밀도는 증가하나 PE함량이 증가할수록 밀도가 저하된다 이 원인은 저밀도의 PE가 많이 첨가될수록 고화체내의 전체적인 밀도는 낮아지는 결과로 생각된다.

#### 4. 결 론

SK-1B 입상형 양이온교환수지에 폴리에틸렌을 첨가하여 아스팔트 고화한 “이온교환수지의 고화체 안정화 특성연구”에 관한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리에틸렌과 이온교환수지의 함유량이 증가할수록 혼합시간도 짧아졌으며 침수실험에서 이온교환수지 함유량(건조기준)이 40w%일 때 전혀 팽윤이 없어 고화체내에 폐수지의 함량을 증가시켜 처리할 수 있었다.
2. 폴리에틸렌 함유량이 10wt% 이상이면 입상이온교환수지의 침전을 막을수 있어 이온교환수지를 분쇄하지 않고도 고화체내 밀도분포가 균일한 고화체를 만들 수 있었다.
3. 침수실험에서 이온교환수지 함유량(건조기준)이 40w%일 때 전혀 팽윤이 없었으며, 50w%일 때 표면이 조금 팽윤되며, 60w%일 때 전체적으로 팽윤이 일어났다.
4. 폴리에틸렌 함유량이 10wt% 이상이면 고화체의 장기적 형태안정성을 유지하였으며 이온교환수지 아스팔트 고화체의 침출 메커니즘은 확산(Diffusion) model로 해석되며 침출 저항성이 매우 높은 것으로 판명되었다.

#### 참 고 문 헌

1. IAEA, "Immobilization of low and intermediate level radioactive wastes with polymers", technical Reports Series No. 289, (1988)
2. Hoberg, A. J., watson, C. D., and West, G. A., "An evaluation of asphalt and other materials for lining radiochemical waste storage basins", ORNL- 2508, P. 50 (1958).
3. Rodier, J., Scheidhauer, J., and Malabra, F., "The conditioning of radioactive waste by bitumen", CEA-1992, P.23 (1961)...
4. 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).
5. Eschrich, H., "The bitumination of radioactive waste solutions at Eurochemic", ISBN 92-64-01509-4, P. 26-55 (1976).
6. IAEA, "Bituminization of radioactive wastes", *Technical reports series No.* 116 (1970).