

Analysis of Radioactivity in Coal Fly Ash

Hyun-Sang Shin, Myung-Ho Lee, Mi-Kyung Kim, Doo-Wun Park
Chang-Woo Lee, Dong-Seok Rhee*

Korea Atomic Energy Research Institute P.O. Box150,
Yusung, Taegon, Korea. 305-600

*Division of Environmental and Biological Engineering, Kangwon National University, Chuncheon,
Korea. 200-701

비산석탄회의 방사능 농도 분석

신현상 · 이명호 · 김미경 · 박두원 · 이창우 · 이동석*

한국원자력연구소 환경연구팀, *강원대학교 환경·생물공학부
(1999년 8월 24일 접수, 2000년 1월 13일 채택)

Abstract - The specific radioactivity concentrations in the coal fly ash obtained from heat producing stations in Korea were analyzed and its radiological hazard for reuse in construction purpose was evaluated. The concentrations of uranium isotopes in the coal fly ash measured by TBP solvent extraction method and α -spectrometer were found to be about 116.1 Bq kg⁻¹ for ²³⁸U, 5.01 Bq kg⁻¹ for ²³⁵U, and 121.2 Bq kg⁻¹ for ²³⁴U, respectively. The activity ratio of ²³⁴U/²³⁸U, in the coal fly ash was in 1.04 ± 0.03, which is similar to that of uncontaminated Korean soil in natural conditions (1.14). The specific radioactivities of ²²⁶Ra, ²³²Th and ⁴⁰K in the coal fly ash were also determined using γ -spectrometer with a HPGe detector. The results showed that ²²⁶Ra, ²³²Th, and ⁴⁰K in the coal fly ash were in concentrations of 101.7 ~ 113.9, 39.5 ~ 54.2 and 315.0 ~ 990.6 Bq kg⁻¹, respectively. With the specific radioactivities obtained from γ -spectrometric measurements of the coal fly ash, its radiological hazard for reuse was evaluated. The result showed that the radioactivity of the coal fly ash was in permissible level.

Key words : Coal fly ash, uranium isotopes, γ -measurements, environmental assesment

국문요약 - 국내 석탄화력발전소에서 발생하는 비산석탄회의 방사능 농도 분석을 수행하였고 재활용을 위한 방사능 함량의 유해도를 평가하였다. TBP 용매추출법과 알파스펙트로메타를 사용하여 비산석탄회에 존재하는 우라늄 동위원소(²³⁸U, ²³⁵U, ²³⁴U)의 방사능 농도를 측정하였으며, 감마스펙트로메타를 사용하여 ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K 등의 방사능 농도를 결정하였다. 우라늄 동위원소의 농도측정 결과 ²³⁸U, ²³⁵U, ²³⁴U의 방사능 농도는 평균적으로 각각 116.1, 5.01, 및 121.2 Bq kg⁻¹ 으로 나타났으며, ²³⁴U/²³⁸U의 방사능 농도비는 1.04 ± 0.03 로서 자연상태의 토양중 방사능 농도 비인 1.14 와 유사하였다. 동일시료에 대한 감마측정 결과 ²²⁶Ra, ²³²Th 및 ⁴⁰K의 방사능 농도는 각각 101.7 ~ 113.9, 39.5 ~ 54.2, 및 315.0 ~ 990.6 Bq kg⁻¹ 으로 나타났다. ²²⁶Ra, ²³²Th 및 ⁴⁰K 동위원소의 농도를 사용하여 재활용 목적으로서의 비산석탄회의 방사능 함량 유해도를 평가하였고, 그 결과 본 연구의 대상물질인 비산석탄회의 방사능 함량은 허용기준치 이하로 나타났다.

중심어 : 비산석탄회, 우라늄 동위원소, 감마측정, 환경유해성평가

서 론

지구상의 모든 물질들은 방사성물질들을 포함하고 있으며, 석탄도 예외일 수는 없다. 석탄이 연소할

때 이들 방사성물질의 일부분은 기체상태로 대기로 방출되기도 하지만 대부분은 석탄회(coal ash)에 잔류하게 된다. 석탄회는 석탄을 연소시킨 결과 발생하는 물질로 대부분 석탄화력발전소에서 발생

하고 있으며, 국내탄(무연탄)을 사용할 경우 26-50 %, 유연탄을 사용할 경우 8-15 % 정도의 석탄회가 발생한다. 그 중 비산석탄회(coal fly ash)는 석탄회 발생의 가장 많은 부분인 75-80 % 정도에 이른다[1].

국내의 석탄회 발생량은 1990년에 187 만톤 정도에서 1996년 약 300 만톤으로 증가하였으며, 도입 탄종, 발전소 이용률 등에 따라 영향을 받으나 향후 2006년에는 연간 550 만톤의 석탄회가 발생될 것으로 전망되고 있다 [1-2]. 이와 같이 막대한 양으로 발생하는 석탄회는 폐자원의 적극적인 활용이라는 측면에서 다양한 석탄회 재활용 기술 개발이 추진되고 있다. 국내에서의 석탄회 재활용은 전체 석탄회 발생량의 약 20% 정도 수준으로 대부분이 시멘트, 레미콘, 성토재 등으로 활용되고 있다[3-5]. 이는 기술개발을 통하여 각종 산업분야에 이용하는 일본이나 유럽 국가의 재활용률 약 60%에 비교하여 매우 낮은 수준으로서 국내에서도 좀 더 다양한 석탄회 재활용 기술의 확대가 요구된다. 한편 재활용되지 못하는 약 80% 정도의 비산석탄회는 폐기물로서 대규모 회처리장에 매립 처분되고 있어 비산먼지나 침출수 발생등에 의한 환경오염을 유발할 수 있다.

석탄회의 주성분은 탄종에 따라 다소의 차이가 있으나 일반적으로 Si, Al, Fe 등이 80 - 90%를 차지하며 Ca, Mg, Na, K 등을 포함한 20 ~ 50 여개의 미량원소가 존재한다[6-8]. 미량원소 중에는 Hg, Cd, Pb, As 등 환경과 인간에 유해한 금속을 함유하고 있다. 이 외에도 대부분의 석탄회에는 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th 및 그들의 붕괴생성물인 자연방사능 동위원소를 포함하고 있다. 따라서 재활용 및 매립 석탄회로 인한 환경오염의 영향을 평가하기 위하여 미량 유해원소뿐만 아니라 석탄회에 포함된 방사성물질의 농도를 분석하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 국내의 석탄발전소에서 배출되는 비산석탄회에 존재하는 우라늄 동위원소(^{238}U , ^{235}U , ^{234}U)의 농도분포 및 ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 등의 자연 방사성물질의 농도를 분석하였다. 우라늄 동위원소는 TBP 용매추출법을 이용하여 동시분리한 후 알파스펙트로메타를 이용하여 측정하였으며, ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 등의 방사능 동위원소는 감마스펙트로메타를 이용하여 측정하였다. 이상의 방사성 핵종 분석 결과로부터 비산석탄회의 재활용을 위한 환경유해성을 평가하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에서 사용한 시료는 유연탄을 이용하는 국내 화력발전소 2곳에서 발생된 비산석탄회이다. 비산석탄회 시료에 대한 기본적인 화학조성 및 용출특성 실험 결과는 앞서 문헌에 보고한 바 있다 [8]. 방사성 핵종의 분리 및 분석에 사용된 모든 시약은 분석등급 (Aldrich Co.)으로서 더 이상 정제없이 그대로 사용하였다.

실험방법

우라늄 동위원소의 분석

비산석탄회에 존재하는 우라늄 동위원소 (^{238}U , ^{235}U , ^{234}U)의 분석을 위하여 TBP 분석법을 사용하였다. 개략적인 분석과정은 Fig. 1에 나타내었다. 비산석탄회 시료(5.0 g)를 40 mL의 conc. 질산용액과 혼합하여 완전 건조시킨 후, [3+11] 질산용액을 사용하여 비산석탄회내 금속이온을 추출하였다. 우라늄 동위원소의 회수율을 구하기위해 이미 알고있는 농도의 ^{232}U (Isotope Products Laboratories, USA) 추적자를 시료에 첨가하였다. TBP (tributyl phosphate, Merk, > 99 %)를 사용하여 질산에 용해된 우라늄 성분을 추출·분리하고 염산으로 세척함으로써 토륨(Th)등의 방해원소를 제거하였다. 추출된 우라늄 동위원소는 1M HCl (Aldrich Co., 99.9%)으로 역추출한 후 전기전착하여 측정시료를 조제하였다 [9].

전기전착을 위한 cell은 자체 제작한 테프론 재질의 cell (유효면적: 3.14 cm^2)을 사용하였다[10]. 본 연구에서 사용한 전기전착 용액은 30 g ammonium oxalate, 50 g ammonium sulfate, 18 g hydroxyl ammonium sulfate 및 2 g diethyl triamino pentaacetic acid를 1 l의 증류수에 녹인 다음 pH를 1.7로 조절하여 제조하였다 [11].

우라늄 동위원소의 함량은 알파스펙트로메타 (Model 676A, EG&G ORTEC)를 사용하여 정량하였다. 사용된 검출기는 ion implanted surface barrier detector (면적: 450 mm^2)로 검출기 내부를 진공펌프 (Edward Co.)을 사용하여 10^2 torr 이하로 유지하였다. 측정시간은 충분한 측정치를 얻기 위하여 약 1000 min. 이상 계속하였다. 시료와 검출기 사이의 거리는 10 mm로 고정하였으며, 이 때의 검출효율은 $20 \pm 1\%$ 이었다. ^{241}Am 표준시료를 사용하여 관찰된 알파스펙트럼의 분해능은 5.486 MeV 에서 25 keV (FWHM) 이었다. 자

세한 실험과정 및 실험조건은 앞서 발표한 문헌에 제시하였다[10-11]

감마스펙트로메타 측정

비산석탄회 시료를 100 °C 오븐에서 2h 동안 건조한 후 폴리에틸렌용기에 가득채웠다. 용기에 채워진 시료의 무게는 101 g이었으며 시료의 높이는 80 mm 이었다. 시료용기는 공기가 통하지 않도록 밀봉한 후 비산석탄회의 ^{226}Ra 과 ^{232}Th 및 그들의 딸핵종 사이에 방사평형 (>99.9 %)을 위하여 약 40일 동안 보관하였다[12]. 준비된 계측용 시료의 γ 방사능은 감마스펙트로메타 (HPGe 검출기, ORTEC Co.)를 이용하여 48시간 동안 계측하였다. 1.33 MeV (^{60}Co)에 대하여 결정된 감마스펙트로메타의 에너지 분해능은 1.9 keV (FWHM)이었으며 상대효율은 26.7% 이었다.

결과 및 토의

비산석탄회의 우라늄 동위원소의 농도분포

Fig. 2에 비산석탄회 시료 대하여 얻어진 우라늄 동위원소의 전형적인 알파스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼상의 ^{238}U , ^{235}U 및 ^{234}U 는 검출하고자 하는 목적 핵종이며, ^{232}U 는 화학수율 보정을 위해 인위적으로 첨가한 추적자이다. 추적자로 쓰인 ^{232}U 의 피크면적을 분석하여 관찰된 전체 측정효율(overall efficiency)은 평균 60.5 ± 7.1 %이었다. 각 피크면적에 대한 측정값과 측정효율의 보정을 통하여 결정된 우라늄 동위원소의 방사능 농도는 Table 1에 나타내었다. 비산석탄회 시료에 존재하는 ^{238}U , ^{235}U 및 ^{234}U 의 방사능 농도는 각각 116.1 ± 4.8 , 5.01 ± 0.06 , 및 121.2 ± 8.6 Bq kg $^{-1}$ 이었다.

우라늄 동위원소의 농도비는 우라늄의 출처(source)를 밝히는데 사용된다. 본 연구에서 사용한 비산석탄회 시료에 존재하는 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 의 방사능 농도비는 평균 1.04 ± 0.03 로서 자연상태의 토양 중 방사능 농도비인 1.14와 유사하였다. 이러한 결과는 비산석탄회 시료에 존재하는 ^{238}U 과 ^{234}U 의 방사능 농도가 방사평형 상태로 존재하고 있으며 자연상태의 방사평형을 교란시키는 외부적 오염요인이 없었음을 나타낸다[13]. 또한, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 의 방사능 농도비도 0.043 ± 0.003 로서 자연상태의 토양 중 방사능 농도비인 ~ 0.046 과 유사하였다.

Table 1에 제시한 우라늄 동위원소의 방사능 농도 (Bq kg $^{-1}$) 값에 비방사능 수치 (^{234}U : 231.7 Bq

μg^{-1} , ^{238}U : 0.0124 Bq μg^{-1} , ^{235}U : 0.08 Bq μg^{-1}) 를 대입하여 우라늄 동위원소 함량 (mg kg $^{-1}$)을 계산하였다. 그 결과 비산석탄회에 존재하는 ^{238}U 함량은 약 9.42 mg kg $^{-1}$ 으로 국내 일반 토양중의 우라늄 함량 (2 ~ 3 mg kg $^{-1}$) 에 비해 3 ~ 4 배 높은 수치를 보였다 [14].

감마스펙트럼 분석을 통한 비산석탄회의 방사능 농도 결정

비산석탄회 시료에 대하여 186 ~ 2500 keV 에너지 영역에서의 감마스펙트럼을 얻었고 특정피크에 대한 분석을 통하여 ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 등의 방사성 동위원소의 농도를 결정하였다. 얻어진 결과는 Table 1에 제시하였다. ^{226}Ra 의 정량을 위하여 딸핵종인 ^{214}Pb (351.9 keV)와 ^{214}Bi (609.3 keV)와 1764.5 keV)의 피크세기의 평균값을 사용하였고, ^{232}Th 의 정량을 위하여는 딸핵종인 ^{208}Tl (583.1 keV), ^{228}Ac (911.2 keV)의 피크세기의 평균값을 사용하였다[15-16]. ^{40}K 의 정량은 1461.0 keV의 피크세기를 사용하였다.

그 결과 비산석탄회 시료1에 존재하는 ^{226}Ra , ^{232}Th 및 ^{40}K 의 방사능 농도는 각각 101.7 ± 14.3 , 39.5 ± 4.2 및 315.0 ± 29.5 Bq kg $^{-1}$ 으로 나타났으며, 비산석탄회 시료2에 대하여는 113.9 ± 11.9 , 54.2 ± 4.3 및 990.6 ± 52.4 Bq kg $^{-1}$ 으로 높게 나타났다.

이상에서 얻어진 비산석탄회의 방사능 동위원소의 농도 결과로부터 방사능 유해성을 평가할 수 있다. 최근에 Kierz *et al.* (1999)은 석탄회의 감마스펙트럼으로부터 얻어진 ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 동위원소 농도를 이용하여 재활용될 석탄회에 대한 방사능 유해성을 판단하였다 [12, 17-18]. 본 연구에서는 비산석탄회의 감마스펙트럼분석을 통하여 결정된 ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 동위원소의 방사능 농도값 (Table 1 참조)을 사용하여 본 연구의 대상물질인 비산석탄회가 재활용 목적으로 사용될 경우에 대한 방사능 유해성을 평가하였다. 평가를 위하여 Kierz *et al.*이 사용한 다음 식을 적용하였다 [16].

$$F_1 = 0.00027 S_K + 0.0027 S_{Ra} + 0.0043 S_{Th} \leq 1, F_2 = S_{Ra} \leq 185 \text{ Bq kg}^{-1}$$

여기서 S_K , S_{Ra} , S_{Th} 은 각각 ^{40}K , ^{226}Ra 및 ^{232}Th 의 방사능 농도 (Bq kg $^{-1}$)를 의미한다.

위의 식은 건축용으로 사용될 재료의 자연 방사능 허용치 농도에 대한 국제기준을 기초로 하여 제안된 식으로서[17-18], 비산석탄회를 건축재료로

서 재활용할 경우에 고려되어야할 방사능 함량의 유해성을 평가하는데 유용하게 사용된다.

Table 1에 제시한 비산석탄회의 ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 동위원소의 방사능 농도값을 사용하여 환경 유해성을 평가한 결과 비산석탄회 시료1에 대하여 얻어진 F_1 과 F_2 값은 각각 0.530와 101.7 Bq kg^{-1} 으로서 허용수준 ($F_1 \leq 1$, $F_2 \leq 185$) 이하로 나타났으며, 비산석탄회 시료2의 경우에도 F_1 값이 0.808, F_2 값이 113.9 Bq kg^{-1} 로서 Kierz *et al.*이 제시한 허용수준 이하로 나타났다. 따라서 본 연구의 대상물질인 비산석탄회를 건축용 재료로서 재활용하는데 있어서 시료에 존재하는 방사능 농도에 의한 영향은 국제 허용기준 이하임을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 국내의 석탄화력발전소에서 배출되는 비산석탄회에 함유된 방사성물질의 농도를 측정하였고 이를 원재료로 재활용할 경우 고려되어야 할 환경유해성을 평가하였다. 비산석탄회 시료에

존재하는 우라늄 동위원소의 방사능 농도비 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)는 평균 1.031 ± 0.03 로서 자연상태의 토양중 방사능 농도비인 1.14와 유사하였다. 따라서 비산석탄회 시료에 대하여 자연상태의 방사평형을 교란시키는 외부적 오염요인이 없었음을 알 수 있었다. γ 측정방법을 사용하여 비산석탄회 시료에 존재하는 ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 의 방사능 농도를 결정하였고, 비산석탄회를 건축재료로서 재활용할 경우에 고려되어야할 방사능 함량의 유해성을 평가하였다. 그 결과 본 연구의 대상물질인 비산석탄회는 허용수준 이하로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 지원 및 한국과학재단 (특정연구: 97-0300-1201-5)의 부분적인 지원 (이동석)으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

Table 1. The specific radioactivity concentrations of coal fly ash samples obtained from heat producing stations in Korea (in Bq kg^{-1}).

Radionuclides	Materials	
	Fly Ash I	Fly Ash II
$^{238}\text{U}^a$	$111.31 \pm 5.93^*$	$120.81 \pm 4.98^*$
$^{235}\text{U}^a$	4.95 ± 0.14	5.06 ± 0.12
$^{234}\text{U}^a$	112.67 ± 7.18	129.79 ± 5.51
$^{226}\text{Ra}^b$	101.7 ± 14.3	113.9 ± 11.9
$^{232}\text{Th}^b$	39.5 ± 4.2	54.2 ± 4.3
$^{40}\text{K}^b$	315.0 ± 29.5	990.6 ± 52.4

^aThe activity concentrations was obtained with α -spectrometric measurements.

^bThe activity concentrations was obtained with γ -spectrometric measurements.

* Counting error(1 σ).

참고문헌

1. 오성원, "석탄회 및 탈황석고 배출현황 및 대책", in: *석탄회 및 탈황석고 활용 국제워크숍*, '97본사단227, pp. 29-53, 한국전력공사(1997)
2. 동력자원부, 장기전력수급계획, 1992-2006,(1991)
3. 한국전력공사 기술연구원, 성토재로서의 석탄회 이용방안 연구, KRC-90H-J06(1992)
4. 최병선, 박종현, 민창기, Fly Ash 이용 경량건축재 실용화를 위한 연구, 한국전력공사 기술연구원, KRC-88C-SO3(1990)
5. 최만, 채우영, 시멘트 제조원료로 석탄회 이용, in: *석탄회 및 탈황석고 활용 국제워크숍*, '97본사단227, pp. 229-258, 한국전력공사(1997)
6. L. B. Clarke and L. L. Sloss, *Trace elements-emissions from coal combustion and gasification*, IEACR/49, London, UK, IEA Coal Research(1992)
7. V. Valkovic, *Trace elements in coals*, CRC Press, Boca Raton, Florida(1983)
8. D. S. Rhee, J. B. Kim and K. S. Joo, "Chemical composition and leaching characteristic of coal fly ash", *Anal. Sci. Technol.*, 11(5), 394-399(1998)
9. M. Pimpl, B. Yoo and I. Yordaniva, "Optimization of a radioanalytical procedure for the determination of uranium in environmental samples", *J Radioanal. Nucl. Chem.*, 161, 437 - 442(1992)
10. M. H. Lee, G. S. Choi, Y. H. Cho, C. W. Lee and S. T. Jung, "A studies of uranium isotopes determination in environmental samples using TBP extraction", *J. Korean Asso. Radiat. Prot.*, 20(1), 1-7(1999)
11. M. H. Lee and M. Pimpl, "Development of a new electrodeposition method for Pu-determination in environmental samples", *Appl. Radiat. Isot.*, 49, 851-857(1999)
12. M. S. El-Tahawy and R. H. Higgy, "Natural Radioactivity in different types of bricks fabricated and used in the Cairo region", *App. Raiat. Isot.*, 46(12), 1401-1406(1995)
13. E. Holm and R. Bojanowski, "Natural radioactivity in the Baltic sea
14. 이창우등, 원자력시설주변 환경방사선 평가, KAERI/RR-1803/98,(1998)
15. N. M. Ibrahiem and M. Pimpl, "Uranium concentraions in sediments of the Suez canal", *Appl. Radiat. Isot.*, 45(9), 919-921 (1994)
16. J. Kierzek, B. Malozewska-Bucko, P. Bukowski, J. L. Parus, A. Ciurapinski, S. Zaras, B. Kunach and K. Wiland, "Assessment of coal and ash environmental impact with the use of gamma- and X-ray spectrometry", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 240(1), 39-45(1999)
17. Guidelines for national radioactivity measurements in building materials, No. 234, Institute of Building Techjology, Warszawa 1980(in Polish)
18. UNSCEAR, *United nations scientific committee on the effects of atomic radiation, exposure from natural sources of radiation*. 1993 Report to the General Assembly, 93-828711(1993)

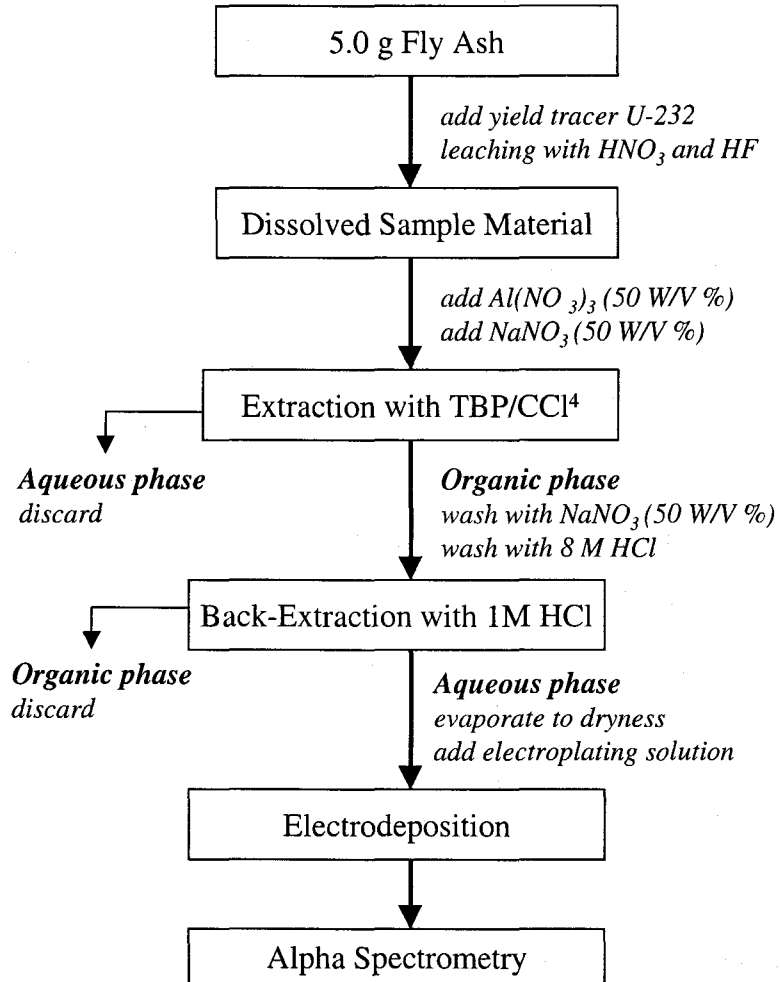


그림 1. Fly ash내 우라늄 동위원소의 분석 과정도

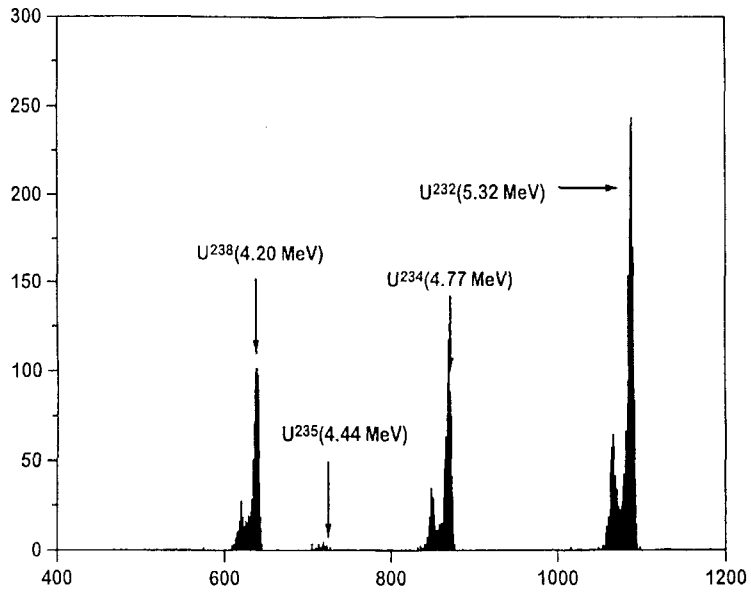


그림 2. Fly ash의 우라늄 스펙트