

중수로 환형기체 계통의 방사능 inventory 평가

김진태, 강덕원, 손 옥
전력연구원

요 약

환형기체(Annulus Gas) 계통의 화학적 관리는 계통 재질의 건전성 확보와, 계통내 냉각재 또는 감속재 중수 유입 여부 감지 및 방사선량 저감화 등을 통하여 설비의 안전성 과 신뢰성을 유지하는데 목적이 있다. 환형기체 계통의 화학 관리절차서 중 CO₂ 규격 관리는 계통 재질의 건전성 확보와 방사선량 증가에 직결되기 때문에 고순도의 품질 보증이 요구되고 있다. CO₂의 순도가 기준 값에 미달될 경우는 계통내에 직접적인 영향을 줄뿐 아니라 주변 환경으로의 오염 가능성도 상존하기 때문에 불순물의 정량관리는 매우 중요하다. 따라서 중수로 환형기체 계통에 공급되는 CO₂ 중의 C, N₂ 및 Ar등의 농도분석을 통하여 계통내에서 생성 될 수 있는 방사능 inventory를 평가 하였으며 CO₂의 불순물 관리 최적화와 중수로에서 생성되는 기체 방사성 폐기물 관리에 유용한 정보로 사용 될 수 있을 것이다.

Abstract

Chemical management of annulus gas system is carried out for the purpose of ensuring the safety and reliability of the system via securing the integrity of the system, detecting the D₂O in-leakage of coolant and/or moderator, and reducing the radiation dose. Since the quality of CO₂ gas, which is used as a filling gas for annulus gas system at CANDU plants, has a propound effect on the integrity of the system material and the radiation dose, CO₂ gas of high quality is needed. If the quality of CO₂ gas does not meet the specification, it may give rise to undesirable effect not only on the annulus gas system, but also on the environment due to the production of radioactive nuclei. Therefore, it is very important to check the impurities of CO₂ gas. Based on this background, the inventories of C-14 and Ar-41 in CO₂ gas that is supplied as annulus gas were estimated using the data on concentrations of the impurities of CO₂ such as C, N₂ and Ar. The results of this study is expect to give useful information on optimization of CO₂ impurities maintenance and management of gaseous radioactive wastes produced at CANDU plants.

1. 서 론

중수로 환형기체 계통은 계통 부식방지를 위해 CO₂로 채워져 있으며 이 계통은 중성자장하에 놓여 있기 때문에 공급되는 CO₂의 순도가 낮을 경우 CO₂ 중에 함유하고 있는 불순물인 CH (Hydrocarbon)형태의 물질과 Ar 및 N₂는 쉽게 방사화되어 환형기체 계통 주변의 방사선량률을 높이는데 기여한다. 탄화수소는 C_nH_m의 형태로 존재하나 방사화될 경우 폴리머 형태의 점도가 높은 유기합성물도 형성할 수도 있으며 이러한 유기물이 계통에 다량 침적할 경우, Pig-Tail이 막히거나 Fan의 회전운동을 방해할 수 있으므로 이러한 가능성 때문에 외국 원전의 경우, 환형기체 계통에 사용되는 중수로 원전에 사용하는 CO₂의 품질을 까다롭게 규정하고 있다. 따라서 중수로 환형기체 계통에 공급되는 CO₂의 순도 측정과 불순물 성분의 분석을 실시하여 계통내에서 생성될

수 있는 방사능 inventory를 평가하였다.

2. CO₂ 시료 분석

2.1 시료 분석조건

평가를 위해 사용되는 시료는 일반 CO₂와 고순도 CO₂를 사용하였으며, 분석 항목은 주로 Ar, N₂, CO 및 THC(C₁~C₄)을 분석하였고 실험 환경은 온도 23±1 °C, 상대습도 RH 65 % 이하에서 실시하였다. 실험 방법으로는 액체 이산화탄소의 불순물 시험절차(T-02-019-2000, KRISS)와 Gas-MS에 의한 혼합 및 순수가스 분석 시험절차 (T-02-030-2000, KRISS)를 따랐다.

2.2. 시료 분석법

2.2.1. GC-DID에 의한 H₂, O₂+Ar, N₂, CO의 분석

GC-DID의 분석조건은 분리관 molecular sieve 5 A(packed, 1/8" × 6 ft, sus tube, 80/100 mesh, RESTEK), oven temp. 85 °C, sample loop 0.5 mL, sample flow rate 60 mL/min로 하였다. 일반 공업용 CO₂ 시료와 고순도 CO₂ 시료에 포함된 불순물 성분들의 농도는 상당한 차이가 있으므로 각각의 시료분석에서 시료 성분의 불순물 농도와 비슷한 농도 수준의 두 종류의 표준가스를 사용하였다. 일반 공업용 시료 분석에 사용한 표준가스(H₂, O₂, N₂, CH₄, CO/He)의 각 성분의 농도는 93.5, 114.4, 100.5, 107.4 및 110.9 µmol/mol이며, 고순도 시료의 분석에 사용한 표준가스의 각 성분의 농도는 각각 10.5, 11.5, 9.6, 11.3, 12.5µmol/mol이다.

2.2.2. Gas-MS에 의한 Ar의 분석

시료중의 Ar불순물은 GC 분리관을 통과하여도 산소와 Ar의 머무름 시간이 같아 독립적으로 Ar을 분석하는 것은 대단히 어려워 시료 중 Ar의 분석을 위해 정밀가스 질량분석기(Gas-MS, Finnigan MAT 271)를 사용해 이산화탄소 중의 Ar에 대한 정량분석을 실시하였다.

2.2.3. CH₄과 Total Hydro Carbons(THC)의 분석

GC-FID는 hydrocarbons류에 대한 분석 감도가 탄소의 수에 비례하는 특성이 있으며 선택적으로 감응하기 때문에 순도분석에 가장 널리 사용된다. 불순물 중 CH₄을 포함한 THC를 정성/정량하기 위하여 사용한 분리관은 activated alumina(1/8" × 6 ft sus tube, 80/100 mesh)로 sample loop 1mL 및 sample flow rate 100mL/min의 조건에서 일차적으로 머무름 시간이 짧은 메탄의 컬럼 온도를 30°C로 하여 분석하고 다른 머무름 시간이 긴 탄화수소류 불순물들은 컬럼 온도를 100°C로 하여 분석하였다. 시료 중 메탄과 THC를 정량분석하기 위하여 CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, C₂H₂ 및 C₄H₁₀ 성분을 가진 표준가스를 사용하였다. 시료 중 메탄을 포함한 THC(C₁ ~ C₄)를 정성 분석하는 과정에서 CH₄, C₂H₆, C₂H₄이 검출되었다. 고순도 CO₂ 시료중의 메탄을 정량하기 위하여 1.8137 µmol/mol CH₄/Air 표준가스를 사용하였고, THC 분석을 위하여 23.178 µmol/mol C₂H₄/N₂ 표준가스를 사용하였다. 또한 일반 공업용 CO₂시료의 분석에 사용한 메탄 표준가스는 101.376 µmol/mol CH₄/N₂이며, THC 분석에 사용된 표준가스는 1005.08 µmol/mol C₂H₄/N₂ 및 105.705 µmol/mol C₂H₆/N₂ 이다.

3. CO₂ 품질평가

3.1. CO₂중의 불순물 분석

이산화탄소 원료가스 중 불순물 성분분석은 GC-DID/FID, Gas-MS를 사용하였다. 공업용 시료와 고순도 시료를 GC-DID로 O₂+Ar을 분석한 결과 농도는 각각 143.5 및 1.55 µmol/mol 였고, Gas-MS를 사용하여 Ar을 독립적으로 정량한 결과, 시료의 Ar 농도는 40.9 µmol/mol 이었다. 고 순도 CO₂ 시료의 경우는 GC-DID에 의한 O₂+Ar의 분석 결과 이의 농도가 미량 수준으

로 추가로 Ar을 분석하지는 않았다. 산소의 농도값은 102.6 $\mu\text{mol/mol}$ 로 나타났다. 또한, 공업용 시료의 N_2 와 CO 의 농도는 각각 185, 648 $\mu\text{mol/mol}$ 으로 정량되었으며, 고순도 시료는 각각 2.5와 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 로 검출되었다. 전체적으로 불순물이 많은 공업용시료의 경우 N_2 , CO , CH_4 , THC 불순물의 많은 비중을 차지하고 있었으며, 고순도 시료는대부분의 불순물 성분이 검출한계 이하 또는 저농도 수준으로 나타났다.

4. 환형기체 계통내의 방사능 Inventory 평가

방사능 inventory 평가를 위해 CO_2 기체중에 함유하고 있는 C-13, O-17 및 Ar-40의 존재비 값을 사용하였으며 C-13과 O-17은 CO_2 기체중에는 일정존재비로 함유되어 있기 때문에 문헌상의 제시값을 사용하였고, Ar-40은 CO_2 정제 과정에서 다량의 불순물로 함유될 수 있기 때문에 Ar-40의 존재비는 인위적으로 변화시켜가면서 계산하였다.

4.1. 환형기체(CO_2)내의 탄소의 $^{13}\text{C}(n, \nu)^{14}\text{C}$ 반응에 의한 ^{14}C 의 생성량

원자로 계통에서 1년 동안의 중성자흡수반응에 의해 발생하는 방사성핵종의 inventory 계산식은 다음과 같다.

$$A_i = \phi_i \sigma_i n_i \lambda_i t \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$n_i = W_i k_i f_i A_v/M_i \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기서, A_i : 중성자 포획반응 i에서의 ^{14}C 연간 방사능 ($\text{Bq} \cdot \text{a}^{-1}$)

ϕ_i : 평균 중성자속 (average neutron flux) ($\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

σ_i : 각 중성자 포획반응에 관련된 핵종의 중성자에 대한 유효 단면적 (cm^2)

λ_i : 붕괴상수($=\ln(2)/t_{1/2}$, s^{-1} , 여기서 $t_{1/2}$: ^{14}C 의 반감기, $5730 \times 3.15576 \times 10^7$, s)

t: 연간중성자 조사시간 ($=\text{CF} \times t_0$, CF: annual reactor power capacity factor,

t_0 : 당해년도 적용시간, 초)

W_i : 표적물질의 무게 (g)

M_i : 표적물질의 분자량

k_i : 단위 표적물질 분자식 중의 표적원자의 수

f_i : 표적원자의 동위원소 존재비

A_v : 아보가드로 수 ($6.023 \cdot 10^{23}$)

4.1.1. 표적원자 : ^{13}C

$$W_1 = 2.65 \cdot 10^4 \text{ g } (\text{CO}_2), k_1 = 1, f_1 = 1.11 \% , M_1 = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{CO}_2),$$

$$\phi_1 = 1.65 \cdot 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} , \sigma_1 = 1.4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$$

$$n_1 = W_1 k_1 f_1 A_v/M_1 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$n_1 = 2.65 \cdot 10^4 \text{ g} \times 1 \times 0.0111 \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \div 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.03 \cdot 10^{24}$$

$$A_1 = \phi_1 \sigma_1 n_1 \lambda_1 t \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$A_1 = 1.65 \cdot 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times 1.4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2 \times 4.03 \cdot 10^{24} \times 3.833 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} \times 2.1459168 \cdot 10^7 \text{ s} \cdot \text{a}^{-1}$$

$$= 7.64 \times 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{y}^{-1} (2.04 \times 10^{-3} \text{ Ci/년})$$

4.2. 환형기체(CO_2)내의 산소의 $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ 반응에 의한 ^{14}C 의 생성량

4.2.1. 표적원자 : ^{17}O

$$\begin{aligned}
W_2 &= 2.65 \cdot 10^4 \text{ g (CO}_2\text{)}, k_2 = 2, f_2 = 0.037 \% , M_2 = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (CO}_2\text{)} \\
\phi_2 &= 1.65 \cdot 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}, \sigma_2 = 2.35 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2 \\
n_2 &= W_2 k_2 f_2 A_v / M_2 \dots\dots\dots(5) \\
n_2 &= 2.65 \cdot 10^4 \text{ g} \times 2 \times 0.00037 \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \div 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.68 \cdot 10^{23} \\
A_2 &= \phi_2 \sigma_2 n_2 \lambda_2 t \dots\dots\dots(6) \\
A_2 &= 1.65 \cdot 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times 1.4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2 \times 2.68 \cdot 10^{23} \times 3.833 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} \times 2.1459168 \cdot 10^7 \text{ s} \cdot \text{a}^{-1} \\
&= 4.85 \cdot 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{y}^{-1} (1.36 \times 10^{-6} \text{ Ci/년})
\end{aligned}$$

4.3. 환형기체 계통내의 Ar-41의 inventory 평가

CO₂ 기체중에 함유된 Ar-40의 농도값은 CO₂ 정제 과정에서 변화되기 때문에 정제 과정에서 다양한 농도값으로 존재할 수 있다는 가정하에 Ar-40의 농도를 10, 20, 30, 40, 50 ppm으로 변화시켜 가며 계산하였다.

1년 동안의 중성자흡수반응에 의해 발생하는 방사성핵종의 인벤토리 계산식(A)은

$$A = \phi \sigma m \lambda t CF / 100 \dots\dots\dots(7)$$

- 여기서 ϕ : 열중성자 플럭스 ($\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- σ : 중성자흡수단면적 (cm^2)
- m : 표적원자의 개수
- λ : 붕괴상수 ($=\ln(2)/t_{1/2}$, $t_{1/2}$ =반감기)
- t : 시간 ($3.15576 \times 10^7 \text{ s}$, 1년)
- CF : annual capacity factor (%)

4.3.1. 환형기체공간내의 표적원자 (Ar-40)의 개수 (m)

- 환형기체 공간 내 압력 : 523.1 atm (가정치, (14+96)/2 kPa)
- 환형기체 공간 중 기체가 차지하는 부피 : 10,670 L ($=11\text{m}^3 \times 0.97$)
- 환형기체 공간 내 온도 : 465 K (192 + 273)
- 환형기체 내 모든 기체가 이상기체라고 가정 시 존재하는 모든 기체의 몰수(n) : 146,380 mole (이상기체의 상태방정식을 적용, $n = PV/RT$)
- Ar의 환형기체공간내의 농도: 40.9 ppm ($\mu\text{mol/mol}$, 공업용의 경우)
- Ar-40의 존재비: 99.6 %
- Ar-40의 원자개수 (m) : $146,380 \text{ mole} \times 40.9 \times 0.996 \times 6.023 \times 10^{23} \text{ atom} \cdot \text{mol}^{-1} / 10^6 = 3.592 \times 10^{24}$ (개)

4.3.2. Ar-41 inventory 계산법을 위한 자료

- 환형기체공간내의 중성자 플럭스 : $1.65 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- Ar-41 생성 반응식 : $^{40}\text{Ar}(n,\gamma)^{41}\text{Ar}$
- Ar-41 반감기($t_{1/2}$, s) : 6540 (109분) *
- Ar-41의 붕괴상수 ($\ln(2)/t_{1/2}$, s^{-1}) : 1.05986×10^{-4}

따라서, CF가 100%라고 가정하고 식(7)에 위의 값들을 대입하면

$$\begin{aligned}
A &= \phi \sigma m \lambda t CF / 100 \\
&= \phi \sigma m \lambda t \\
&= 1.65 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times 6.10 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \times 3.592 \times 10^{24} \times 1.05986 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 3.15576 \times 10^7 \text{ s} \\
&= 1.21 \times 10^{18} \text{ Bq/yr} (3.27 \times 10^7 \text{ Ci/년}) \text{의 값을 얻을 수 있다.}
\end{aligned}$$

표 1. 환형기체 계통 내 방사성핵종별 총 생성량

(Ci /년)

핵종		표적원자	C-13	O-17	Ar-40
C - 14			2.04×10^{-3}	1.36×10^{-6}	
Ar - 41	10 ppm				7.99×10^6
	20 ppm				1.60×10^7
	30 ppm				2.40×10^7
	40 ppm				3.20×10^7
	50 ppm				3.99×10^7

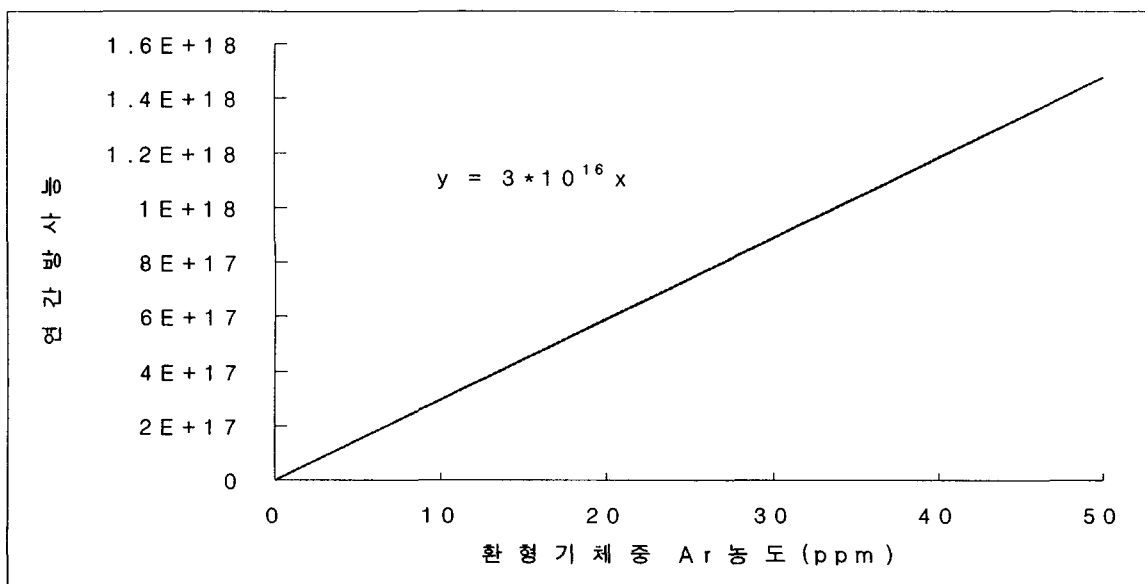


그림 1. 환형기체 계통내 Ar 농도값에 따른 방사능량

5. 결론

원자력발전소의 환형기체 계통에 사용되는 CO₂ 관리는 계통재질의 부식방지와 방사선량 저감화와 직결되기 때문에 고순도의 품질이 요구된다. 본 연구에서는 국내에서 사용중인 CO₂ 중에 불순물이 함유되어 있을 경우에 대비한 계통에 미치는 영향 평가와 불순물의 존재로 인한 방사선 Inventory를 평가하여 보았다. 반감기(5,730년)가 길고 에너지가 높아 환경 방출시 직접적인 영향을 줄 수 있는 방사성탄소(C-14)의 생성량은 두 시료 모두 낮은 것으로 평가되었고 Ar의 경우는 운전 제한값인 10ppm 이상 CO₂ 가스중에 포함되어 있을 경우, 붕괴 상수값이 타 원소에 비해 훨씬 크기 때문에 비록 소량이지만 계통내 방사선량 준위를 높이는데 크게 기여하므로 Ar 농도값은 가능한 한 낮게 유지해야한다. 따라서, 중성자장하에 놓여 있는 계통에 CO₂ 기체를 사용할 경우는 가능한 한 불순물이 극미량 함유된 고순도의 이산화탄소 기체를 사용하는 것이 주변 환경오염 최소화와 작업자의 피폭 저감화에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 강덕원, 지준화, "기체크로마토그래피를 이용한 기체중 이산화탄소 분석", KEPRI Technical Memo, TM.00NC02.P2002.149.
2. 강덕원, 지준화, 손 욱, 이홍주, 이두호, "중수로 감속재 계통내 C-14 저감기술 개발 보고서", 한국수력원자력 주식회사, 2003.
3. 강덕원, 김진태, 지준화, 이재근. "방사선 이산화탄소 제거를 위한 흡착제별 제거 효율 평가", "한국 원자력학회 춘계학술발표회, 2002.