

Recovery of C-14 in the Cement Waste Form

농축폐액 시멘트 고화체로부터 C-14 회수 특성

Hong-JooAhn, Jeong-JinLee, Hyung-YealPyo, Sun-HoHan, and Kwang-Young Jee

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yusung-Ku, Daejeon

안홍주, 이홍래, 이정진, 표형열, 한선호, 지광용

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

Abstract

According to the nuclear safety regulation policy including the administration of radionuclides in low level radwastes, the evaporator bottoms were mixed with cement to form a stable solidification for identifying the recovery possibility of the C-14. The chemical oxidation method was applied for the extraction of C-14 from the cement waste form. The emitting beta ray of the C-14 extracted from the radwastes was measured with the liquid scintillation counter and calculated by using the quenching correction curves. Only the beta emitting radioactive nuclides of the C-14 in the radwastes was showed the radioactivities with the range of $2.7E+00 \sim 3.07E+02$ Bq/g.

Key word : C-14, Cement Waste Form, Radioactive Waste

요 약

중저준위 방사성폐기물의 핵종 관리를 포함한 안전 규제 정책에 따라 핵종 유출을 방지하고 제조된 고화체로부터 C-14의 회수율을 알고자 국내 원자력 발전소에서 발생하는 중 저준위 방사성 폐기물 중 농축폐액을 시멘트로 일정시간 고화시켜 시료를 준비하였다. 이들 시멘트 고화체는 화학적 산화법을 적용하여 C-14를 분리하였으며, 화학적 분리된 C-14는 액체섬광계수기를 이용하여 방출되는 베타선을 계측하였고, 소광보정 곡선을 이용하여 방사능을 측정하였다. 또한 원전에서 제조된 시멘트 고화체를 동일한 방법으로 C-14를 정량하였으며, 그 방사능 결과는 $2.7E+00 \sim 3.1E+02$ Bq/g의 범위로 분리 검출되었다.

중심단어 : 탄소-14, 시멘트 고화체, 방사성폐기물

1. 서 론

국내 원자력 산업은 1970년대 말부터 고리원전을 시작으로 국가 산업 발전과 비례하여 방사선 및 방사성동위원소의 이용이 큰 폭으로 늘어나고 그 이용분야가 더욱 다양화, 고도화되는 추세에 있지만, 국내 원자력 산업이 확대되면서 방사성 폐기물의 안전한 관리 및 최종 처분 문제는 국가적 현안으로 대두되고 있는 실정이다. 국내 원전은 2004년말 기준으로 64,213드럼의 중저준위 방사성폐기물을 지하 저장고에 보관중이며, 2008년부터는 울진원전을 시작으로 방사성폐기물이 포화상태에 이를 것으로 예상되고 있다. 2004년 말 이들 중저준위 방사성폐기물의 핵종 관리를 포함한 안전 규제에 관한 초안이 작성된 이후 원자력안전전문분과위원회의 검토와 함께 원자력 안전위원

회의 의결을 거쳐 책임있는 중저준위 방사성폐기물 안전규제를 통해 국민이 안심할 수 있도록 하자는 기본 원칙을 수립하였고, 원자력안전규제정책에 관한 세부 사항이 추진 중에 있다[1].

중저준위 방사성폐기물들은 주로 고체폐기물이 대다수로서 농축폐액, 폐수지, 폐필터, 잡고체 등으로 크게 구분되고 있으며, 열수송계통, 감속계통 등의 1차 냉각계통수가 오염원으로 작용하여 다른 중저준위 방사성폐기물을 발생시키는 것으로 알려져 있다[2]. 이중 농축폐액은 중성자량을 제어하기 위해 500 ~ 2,000 ppm의 붕산이 첨가된 1차 냉각계통수의 시료채취, 누수 등으로 발생되며, 발생된 폐액은 증발기를 통하여 붕소가 최대 20,000 ppm 함유되도록 농축시킨 후 응축수는 회석 방출시키고 잔여액은 농축폐액 분류시켜 저장시킨다. 농축폐액은 영구처분에 앞서 환경중의 매체를 통하여 지하수나 토양 등을 오염시키지 않도록 무해화시키거나 용출이 어려운 형태로 변화시키고자 보통 시멘트 및 파라핀을 이용하여 고형화시킨다. 이때 농축폐액을 시멘트와 혼합하여 고화할 때 붕산은 시멘트와 반응하여 시멘트 입자를 격리시켜 시멘트의 경화반응을 억제하는 경향이 있기 때문에 이를 방지하기 위해 국내 원전에서는 소석회나 규산소다를 첨가하여 고화시키는 공정이 요구되고 있다[3].

따라서 본 연구에서는 방사성폐기물 드럼 내 핵종 이력관리 규정에 따라 시멘트고화체 내 C-14를 정량하고자 국내 PWR형 원전인 고리, 울진, 영광원전으로부터 발생된 농축폐액을 시멘트로 고화시켜 화학적 산화증류법을 적용하여 C-14 함량 및 특성을 평가하였다. 또한 원전에서 제조된 시멘트 고화체를 동일한 방법으로 C-14를 분리, 정량하였다.

2. 실험 방법

2.1 C-14의 quench correction 곡선

C-14에 대하여 quench level에 따른 계측 효율을 구하고자 14,878Bq의 C-14 (spec-check, Packard)를 Carbo-Sorb E (Packard)와 Permafluor E+ (Packard)가 각각 10ml씩 첨가된 vial에 취하였다. Quenching agent로는 nitromethane을 사용하였고, 0에서 200 μ l까지 순차적으로 각 vial에 취하였다. Quench parameter로는 ^{133}Ba 의 감마 방사능을 external quench standard monitoring 선원으로 사용하고, Quench indicator로 tSIE/AEC (transformed spectral index of external standard) mode로 고정하여 quenching correction 곡선을 작성하였고, 이를 Figure 1에 나타내었다[4].

2.2 방사성 표준물로부터 C-14의 회수율 측정

방사성표준물로부터 화학적 산화법을 적용하여 C-14의 회수율을 검증하고자 Figure 2와 같은 산화증류 장치를 이용하였다. Figure 2(A)는 3구 플라스크 반응기이며, 시료 및 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 산화제를 첨가하고 3N H_2SO_4 20ml를 적가하여 산화반응을 통하여 $^{14}\text{CO}_2$ 를 발생시켰다. 발생된 $^{14}\text{CO}_2$ 는 carbo-sorb E(Packard) 용액(F)과 반응하여 안정된 carbamate를 생성시켰다. 이 때 반응 온도는 96 $^\circ\text{C}$ 이고, 반응하는 동안 He 기체를 5~100cc/min로 반응용액에 주입시켜 용액에 용존한 $^{14}\text{CO}_2$ 를 carbo-sorb과 완전히 반응하도록 유도함으로써 회수 효율을 높였다. 3시간 산화 반응 후 carbo-sorb 수용액 전량을 permafluor E+(Packard) cocktail과 혼합하고, liquid scintillation counter(LSC)로 C-14를 계측하였다. 여기서 회수율 검증을 위하여 사용된 모의 시료는 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 의 무기성과 1-pentanol과 1,3-butanediol의 구조를 갖는 ^{14}C -alcohol류 및 ^{14}C -toluene의 유기성 C-14의 3종류이었다.

2.3 원전 농축폐액 방사성폐기물 시료의 시멘트 고화체 제조 및 C-14 분리 정량

고리, 울진, 영광 원전으로부터 발생된 농축폐액 방사성폐기물은 온도를 60 $^\circ\text{C}$ 로 유지시킨 후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용하여 pH를 8로 중화시켜 시멘트와 소석회의 혼합물에 첨가하여 혼합하고 상온에

서 일정시간 동안 방치하였다. 이때 고화체의 혼합 무게비는 붕산용액/시멘트/소석회를 0.39/0.55/0.06으로 하였다. 화학적 산화법을 적용하기 위하여 C-14 평가 직전에 직경 0.5mm이하로 미분쇄하였으며, 2,2절의 방사성표준물의 C-14 회수 측정과 동일한 방법을 적용하여 C-14를 분리 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 방사성 표준물로부터 C-14의 회수율 측정

미지시료로부터 C-14를 분리 검출하고자 방사성표준물을 대상으로 화학적 산화법을 적용하여 C-14를 분리 검출하고, 이를 LSC로 계측 검증하였다. 일반적으로 C-14의 분리 검출은 고온산화법, 산소-고압산화법 등이 많이 이용되어 왔다[5-9]. 고온산화법은 밀폐된 공간내에서 시료의 온도를 900℃까지 올려 $^{14}\text{CO}_2$ 형태로 완전산화를 꾀하였지만, 일부 C-14는 불완전 연소하여 CO 및 일부 탄화수소 형태로 방출되므로 회수율이 낮은 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위하여 CuO 산화 촉매를 이용하기도 하여 장치의 비대화를 초래하였다. 이에 반하여 저온에서 산화시키는 산소-고압산화법은 산소압력하에 전기 방전에 의한 연소 방식으로 유기 탄화수소는 완전 연소되지만, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ 와 $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ 형태의 화합물은 분해시키지 못하는 단점이 있어 산 적정법의 후처리를 필요로 하였다. 이와같은 단점에도 불구하고 방사성폐기물로부터 C-14의 분리 연구가 화학적 산화법보다는 위의 2개 방법이 선호된 것은 화학적 산화법에 대해 초기 연구자들의 낮은 회수율 보고 때문이었다. 그러나, 본 실험에서는 이들 실험에 대한 많은 단점을 보완하여 다양한 형태의 방사성표준물로부터 C-14의 높은 회수율을 조사하였으며, 이를 Figure 2에 나타내었다. Figure 3에서 C-14의 표준물의 시료는 113 Bq의 Na_2CO_3 와 149 및 180Bq의 ^{14}C -alcohol과 toluene를 각각 반응기에 첨가하고 산화분해를 통하여 $^{14}\text{CO}_2$ 를 발생시켰다. Figure 2에서 점선은 표준 시료를 각각 일정량 취하여 계측한 곡선이고, 실선은 각 모의 시료를 산화분해법으로 처리하여 계측하여 표기한 곡선이었다. $93.2 \pm 0.85\%$ 의 회수율을 보인 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 은 실선과 점선이 거의 일치함을 보였고, ^{14}C -alcohol과 toluene은 각각 90.1 ± 0.58 와 $82.5 \pm 0.76\%$ 의 회수율을 보였다. 이처럼 유기성 특성인 ^{14}C -alcohol과 toluene이 무기성인 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 보다 낮은 회수율을 보이는 것은 불완전 산화에 의하여 일부 일산화탄소나 메탄가스 같은 탄화수소 형태의 기체가 발생되어 carbo-sorb E 용액에 흡착 반응하지 못하고 대기중으로 방출되었기 때문이며, M. S. Mozes의 유기성 시료 산화분해 실험에서도 CO/CO₂ 비율이 0.21~0.23으로 IR에 의한 가스상 분석에서 확인했었다고 보고하였었다.

3.2 원전 방사성 폐기물로부터 C-14 정량

원전에서 발생된 농축폐액 방사성폐기물로부터 제조된 시멘트 고화체 시료를 0.5 ~ 1 g의 시료를 채취하여 방사성 표준물 회수와 동일한 방법을 적용하여 C-14를 분리 검출하였다. 이때 액체섬광계수기를 이용한 검출한계(MDA)는 0.5 g의 시료를 30분간 계측하였을 경우 C-14이 0.09 Bq/g이었으며, 바탕값은 22.07 cpm으로 측정되었다. 액체섬광계수기를 이용하여 화학적 산화법으로 분리 검출된 C-14의 계측값은 바탕값을 차감하고 소광효과를 보정하여 방사능 값을 계산하였으며, 이를 각 시료의 선량율과 함께 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 각 시료의 감마 선량율은 $1.0\text{E}-02$ 에서 $5.0\text{E}-01$ $\mu\text{Sv/g}$ 로 측정되었으며, 이에 따라 검출된 C-14의 농도는 대체로 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 산화종류법으로 분리 검출된 C-14의 방사능은 $2.7\text{E}+00 \sim 3.07\text{E}+02$ Bq/g 이었다. 각 시료에 따라 C-14 방사능은 최대 110배의 차이를 나타내었다.

4. 결론

원자력 발전소에서 발생하는 고체폐기물 중 시멘트 고화체 내 C-14의 회수를 검증하고자 화학

적 산화법을 이용하여 농축폐액 시멘트고화체로부터 C-14을 분리 검출하였다. 방사성 표준물의 회수율은 C-14이 치환된 화합물에 따라 다소 차이를 보였지만, 82.5~93.2% 범위의 높은 회수율을 보였다. 이와 동일한 방법으로 국내 PWR형 원전으로부터 발생된 농축폐액의 C-14는 방사능이 $2.7E+00 \sim 3.07E+02$ Bq/g의 범위로 존재하는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. 과학기술부, “원자력안전규제정책방향”, 2005
2. J. H. Saling, A. W. Fentiman, "Radioactive Waste Management", 2nd, Taylor & Francis, pp. 213, 2001 2. EPRI Report, TR-105715, pp. 2-3, 1995
3. 김준형, 한국폐기물학회지, 6, 137, 1989
4. M. H. Lee, J. Environ, Radioactivity, vol. 37, pp. 1-16, 1997
5. J. E. Cline, NUREG/CR-4101, pp. 19, 1985
6. C. W. Thomas, NUREG/CR-6230, pp. 14, 1996
7. EPRI Report, NP-5983, pp. 5-58, 1988
8. EPRI Report, NP-5497, pp 5-51, 1987 .
9. M. F. L'Annunziata, Handbook of Radioactivity Analysis, Academic Press, pp364, 1998

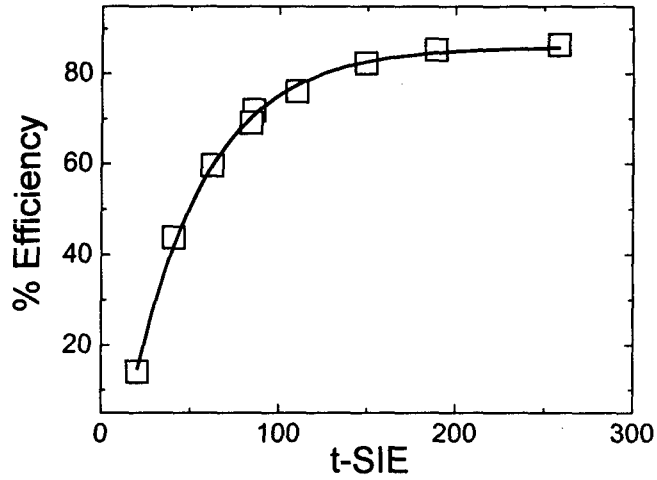


Figure 1. The quenching correction of C-14 using nitromethane as a quencher

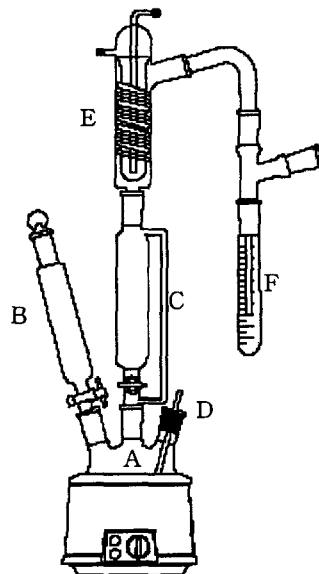


Figure 2. The extraction system of C-14 for the NPP radwastes. (A: Reactor(200ml flask)
B: 3M H₂SO₄, C: Tritium receiver, D: He Bubbler, E : Cooler, F: ¹⁴CO₂ absorber)

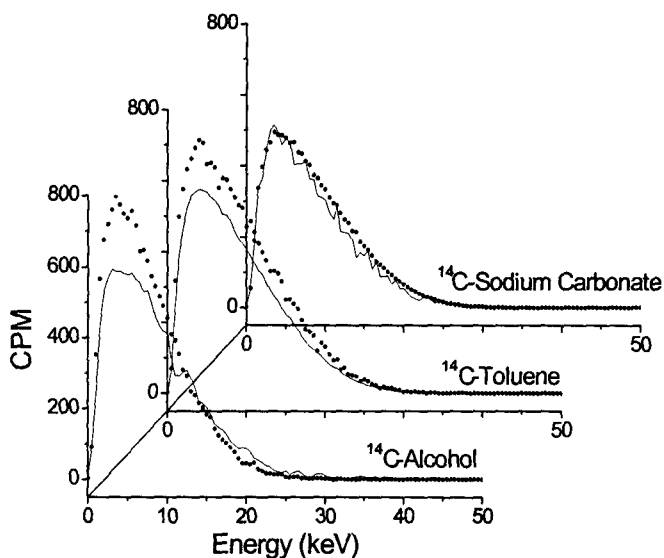


Figure 3. The recovery yield of the various C-14 standards by LSC— : Counts by the oxidation with potassium persulfate and sulfuric acid at 96... : Counts by each radioactive standard solution

Table 1. The radioactivity of C-14 assayed in cement waste form

Sample		Gamma dose rate μSv/hr	Bq/g
CE-2-EB	U	1.1E-02	3.3E+00
	M	1.0E-02	2.7E+00
	B	1.3E-02	3.6E+00
CE-3-EB	U	2.2E-01	1.2E+02
	M	2.6E-01	9.3E+01
	B	1.4E-01	5.2E+01
CE-4-EB	U	2.6E-01	1.22E+02
	M	2.4E-01	1.95E+02
	B	2.4E-01	3.07E+02
CE-5-EB	U	5.0E-01	1.1E+01
	M	5.0E-01	1.2E+01
	B	4.5E-01	5.5E+00