

Gasification Characteristics to $^{14}\text{CO}_2$ of ^{14}C Radionuclide Desorbed from Spent Resin by Phosphate Solutions

월성 원전발생 폐수지로부터 제거된 ^{14}C 핵종의
인산용액을 이용한 $^{14}\text{CO}_2$ 로의 기체화 특성

Ho-Yeon Yang, Jang-Sik Won, Young-Ku Choi,

Geun-IL Park*, In-Tae Kim*, Kwang-Wook Kim*, Kee Chan Song* and Hwan Seo Park*

Nuclear Engineering & Technology Institute, 25-1 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon

*Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

hyyang@khnp.co.kr

양호연, 원장식, 최영구, 박근일*, 김인태*, 김광욱*, 송기찬*, 박환서*

한국수력원자력(주) 원자력발전기술원, 대전시 유성구 장동 25-1

*한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150

(Received September 19, 2006 / Approved October 18, 2006)

Abstract

Removal characteristics of $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ ion from IRN-150 mixed resin contaminated with ^{14}C radionuclide and a gasification behavior of ^{14}C radionuclide to $^{14}\text{CO}_2$ were investigated. The stripping solutions used for the removal of ^{14}C from spent resin were NaNO_3 , Na_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 . The influence of stripping solution concentration on the desorption characteristics of inactive HCO_3^- ion into stripping solution from IRN-150 mixed resin and the gasification of this ion to CO_2 was analyzed. The gasification behavior to CO_2 by using NaOH , HNO_3 , HCl was also compared to that of phosphate solution. Real spent resin stored in Wolsung nuclear power plant was used to evaluate the gasification characteristics of ^{14}C radionuclide to $^{14}\text{CO}_2$. Gamma radionuclides such as ^{137}Cs , ^{60}Co in residual stripping solutions after desorption experiment were analyzed.

Key Words : ^{14}C radionuclide, Spent resin, Stripping solution, $^{14}\text{CO}_2$, Gasification

요약

^{14}C 핵종이 함유된 IRN-150 혼상 폐수지로부터 $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ 이온의 제거 및 제거된 ^{14}C 핵종의 $^{14}\text{CO}_2$ 기체로의 전환 특성을 고찰하였다.

비방사성 HCO_3^- 이온이 흡착되어 있는 IRN-150 혼합수지로부터 HCO_3^- 이온의 탈착용액내로의 분리 및 CO_2 기체로의 전환 특성을 용액의 농도 변화에 따라 평가하였으며, 탈착용액으로는 NaNO_3 , Na_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 를 사용하였고, 비교 평가를 위하여 NaOH , HNO_3 , HCl 를 이용한 CO_2 기체로의 전환 특성을 분석하였다.

아울러 월성 원자력발전소에 저장중인 실제 폐수지를 이용하여 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 탈착용액을 이용한 폐수지내 ^{14}C 핵종의 $^{14}\text{CO}_2$ 기체화 특성을 평가하였고, 탈착후 잔류용액내 존재하는 ^{137}Cs , ^{60}Co 감마핵종을 분석하였다.

중심단어 : ^{14}C 핵종, 폐수지, 탈착용액, $^{14}\text{CO}_2$, 기체화

1. 서 론

이온교환수지는 원자력발전소의 여러 액체 폐기물 처리계통에서 다양한 핵종을 제거하기 위하여 사용되고 있으며, 특히 국내 월성 가압중수로 원자력발전소에서는 감속재 및 냉각재 계통, 환형기체계통, 핵연료 손상 등에 의해 ^{14}C 핵종이 상당량 발생되고 있고, 총 발생량의 93% 이상이 주로 감속재 계통에서 생성되는 것으로 보고 되고 있다[1,2]. 따라서 계통내 ^{14}C 핵종을 제거하기 위하여 IRN-150 (양이온, 음이온 이온교환수지를 동일 당량비로 혼합한 수지) 이온교환수지를 이용하고 있으며[3-5], 이온교환탑에서 ^{14}C 핵종의 제거시 용액의 pH 특성으로 인하여 주로 $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ 이온형태로 이온교환 되는 것으로 알려져 있다[6].

^{14}C 핵종은 β 선을 방출하는 동위원소로서 반감기가 5,730년으로 매우 길기 때문에 ^{14}C 핵종이 함유된 폐수지는 처분장에서의 인수기준이 까다롭다. 인공방벽 천층 처분장을 운영하고 있는 미국의 경우를 예로 들면, US 10 CFR 61.8에 의하면 ^{14}C 핵종에 대해 8 Ci/m^3 를 최대 방사능 농도 제한치로 두고 있다[2,7]. 폐수지내 ^{14}C 핵종의 농도가 처분제한치보다 대부분 높고, 현재 국내의 경우 각 계통에서 발생하는 폐수지와 활성탄 등을 발전소 내 대형 저장탱크에서 저장하고 있기 때문에, 향후 10년 이내에 포화될 것으로 예상되므로 폐수지의 최종 처리수단 확보가 시급하다.

^{14}C 핵종을 함유하고 있는 중수로 원전 발생 폐수

지 처리기술개발시 주요 고려사항은 폐기물 발생 부피 최소화이다. 폐수지로부터 분리된 ^{14}C 핵종을 이차폐기물 발생량을 줄이고 안정한 고정화 생성물에 농축시킬 수 있는 기술 개발을 위해서는 분리된 ^{14}C 핵종을 고효율로 처리하여야 한다[5,9]. 이러한 기술로는 크게 탈착용액내 ^{14}C 핵종을 $^{14}\text{CO}_2$ 형태로 기체화한 후 고체매질을 이용하여 제거하거나 기체화하지 않고 고체 슬러리를 이용하여 제거하는 방법으로 나눌 수 있다[5]. 여기서 탈착용액내에 함유된 ^{14}C 핵종을 이온교환수지로 처리하는 것은 수지의 처리능을 기준으로 보면 감용 효과 측면에서 매우 불리하다.

따라서 본 논문에서는 탈착용액으로 분리된 ^{14}C 핵종의 $^{14}\text{CO}_2$ 기체화 특성을 평가하였으며, 이러한 기체화 특성 자료는 기체흡착 공정의 성능 평가를 위한 기초자료로 활용된다. HCO_3^- 이온이 흡착되어 있는 IRN-150 혼합수지로부터 HCO_3^- 이온의 탈착용액으로 분리 및 CO_2 기체로의 전환특성을 용액의 농도 변화에 따라 평가하였으며, 탈착용액으로는 NaNO_3 , Na_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 , NaOH , HNO_3 , HCl 를 사용하였다. 아울러 월성 원자력발전소에 저장중인 실제 폐수지를 이용하여 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 탈착용액을 이용한 폐수지내 ^{14}C 핵종의 $^{14}\text{CO}_2$ 기체화 특성을 평가하였고, 탈착후 잔류용액내 감마핵종을 분석하였다. 주요 실험변수로는 수지 처리량/용액 부피, 질소기체 bubbling 여부, HNO_3 및 HCl 첨가 부피, Na_3PO_4 및 NaNO_3 용액의 pH 변화 등에 따른 영향을 들 수 있다.

II. 실험

가. 실험 재료

먼저 HCO_3^- 이온의 운전변수 변화에 따른 CO_2 기체화 기초 실험을 위하여 월성 원자력발전소에서 사용되고 있는 이온교환수지인 IRN-150 혼합수지를 사용하고 비방사성 이온을 이용하여 수행하였으며, 기초 실험을 토대로 월성 원자력 발전소에 저장중인 실제 폐수지(IRN-150 혼상수지)를 이용하여 비교 평가 실험을 수행하였다. IRN-150은 Amberlite IRN-77 강산성 양이온 교환수지와 IRN-78 강염기성 음이온 교환수지가 당량비 1:1로 혼합되어 있으며, IRN-77과 78의 물리화학적 특성은 Table 1 에 나타낸 바와 같다[10].

나. 실험 방법

모든 실험에서 탈착용액의 농도는 수지내 흡착된 C-14 총량의 3배가 되도록 하였으며, 이는 앞서 수행한 연구(양 호연 외, "IRN-150 혼상수지의 이온 흡착 특성 및 폐수지로부터 탈착용액을 이용한 ^{14}C 핵종의 제거 특성")에서 얻은 결과를 토대로 하였다.

① 탈착용액 종류 : Na_3PO_4 , NaNO_3

회분식 흡착 실험을 통하여 IRN-150 이온교환수지내 HCO_3^- 이온의 흡착량이 일정한 수지(C 흡착량

이 12 mg-C/g-수지)를 탈착 실험에 사용하였다. 공기와의 접촉을 최소화하기 위하여 용기의 밀봉을 철저히 하였고, 24시간 동안의 탈착실험 후 질소기체 분위기하의 글로브박스내에서 수지와 탈착용액을 분리하여 기체화 실험용 탈착용액을 준비하고 초기 C 농도를 TOC 기기를 이용하여 측정하였다. 수지와 분리된 탈착용액으로부터 HCO_3^- 이온의 CO_2 로의 기체화 실험은 Fig.1에 도식한 장치를 사용하여 수행하였으며, 두 가지 탈착용액 30 ml를 반응기에 채운 후 질소기체로 반응기 내부를 세척하고 용액을 bubbling

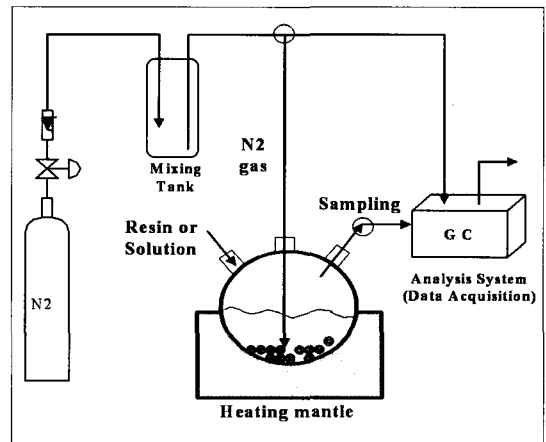


Fig. 1. Schematic Diagram of Batch-type Gasification Experimental Apparatus.

Table 1. Characteristics of Amberlite IRN 77 & IRN 78 ion-exchange resin.

	IRN 77	IRN 78
Ionic form	H^+	OH^-
Degree of Cross-linking		6% DVB*
True density(wet)		1.1 g/cm ³
Bulk density (g/L)	690 (IRN-150)	
Void fraction		32.7 %
Particle size	0.31.18 mm <0.3 mm: max. 0.2% <1.18mm : max. 3.0%	0.31.18 mm
Effective size	0.5 mm	0.55 mm
Uniformity coefficient	1.8	1.35
Moisture content	55%	50%
pH range	0 - 14	0 - 14
Maximum operating temp.	120 °C	60 °C
Total exchange capacity	1.9 eq/L 이상(H^+)	1.2 eq/L 이상(OH^-)
Volume per unit gram	1.25 ml/g-dry	1.51 ml/g-dry

*DVB: Divinyl Benzene

하면서 기체내 CO₂ 농도를 기체크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 질소기체로 bubbling하면서 질소기체내 CO₂ 농도를 시간에 따라 측정할 후, HNO₃ 및 HCl 용액 일정량을 반응기에 투입하고 시간에 따른 질소기체내 CO₂ 농도를 측정하였으며, 기체화 실험 완료후 용액내 C 농도를 TOC 기기를 이용하여 측정하고 초기 탈착용액내 C 농도와 비교하여 기체화 정도를 확인하였다.

② 탈착용액 종류 : NH₄H₂PO₄

NH₄H₂PO₄ 탈착용액을 이용하여 HCO₃⁻이온의 CO₂로의 기체화 실험은 Na₃PO₄와 NaNO₃ 탈착용액을 이용한 기체화 실험과는 특성이 크게 다르다. 즉 NH₄H₂PO₄ 탈착용액을 이용할 경우 탈착용액과 HCO₃⁻이온이 함유된 수지와 접촉과 동시에 기체화가 일어나므로 다음과 같은 실험방법을 사용하여 탈착/기체화 실험을 수행하였다. 먼저 1단계로서 탈착용액 15 ~ 30 ml을 반응기에 채운 후 질소기체로 반응기 내부를 세척하고 용액을 bubbling 하면서 기체내 CO₂ 농도를 기체크로마토그래피를 이용하여 측정, CO₂ 농도가 검출되지 않는 것을 확인한다.

질소기체로 계속 bubbling하면서 흡착 실험으로부터 얻은 C 함량이 일정한 수지 4 ~ 6g를 탈착용액내에 넣고 질소기체내 CO₂ 농도를 시간에 따라 측정하며, 일정 시간 후 질소기체 분위기하의 글로브박스내에서 반응기내 수지와 탈착용액을 분리하고 분리된 용액내 C 농도를 TOC 기기를 이용하여 측정하고 초기 탈착용액내 C 농도와 비교하여 기체화 정도를 확인하였다.

③ 방출된 CO₂ 기체 분석

탈착된 HCO₃⁻이온의 CO₂로의 기체화 특성 분석

Table 2. Operating condition of gas chromatography for CO₂ gas analysis

사양	단위	제원 및 실험 조건
Detector	-	TCD
Column	-	Heyesep Q(80100 mesh)
Oven 온도	°C	60
Detector 온도	°C	120
He Gas Flow	ml/min	20
Auto sampler volume	ml	0.5

을 위해서 기체크로마토그래피(GC)를 이용하여 CO₂ 농도를 분석하였다. 농도 보정을 위한 검량곡선 (Calibration curve)은 1.1 vol.%와 10.01 vol.% 표준기체를 사용하여 구하였다. CO₂ 분석을 위한 GC 조건을 Table 2에 수록하였으며, auto sampler를 통하여 시간에 따른 CO₂ 농도 변화를 자동으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Table 3은 탈착용액 종류별 HCO₃⁻이온의 CO₂기체화 실험조건 및 기체화후 잔류용액내 C 농도 측정 결과를 종합 수록한 결과이다.

가. HNO₃ 용액을 이용한 CO₂ 기체화 특성

폐수지 처리 방법 중에는 산 용액을 이용하여 수지내의 모든 이온 교환된 핵종을 제거하는 기술이 있다[11,12]. 특히 염산, 질산용액을 이용하여 폐수지내의 ¹⁴C를 99.9%이상(실험실규모)의 높은 효율로 제거되는 것으로 보고되었으나, 이 경우 다른 대부분의 양이온 핵종도 동시에 제거되기 때문에 산 용액을 이용한 본 기술의 타당성을 증대시키기 위해서는 동반 분리된 여러 종류 핵종이온으로부터 ¹⁴C핵종만을 분리하는 방법이 개발되어야 한다. 만일 이러한 기술이 정립되면 처리된 폐수지에는 ¹⁴C 방사성핵종이 거의 없으므로 중수로형 원전에서 발생하는 폐수지의 유리화 또는 소각처리도 동시에 가능하다.

따라서 ¹⁴C핵종(HCO₃⁻이온)을 Na₃PO₄ 및 NaNO₃ 탈착용액을 이용하여 용액내로 분리시킨 후 탈착용액내 존재하는 HCO₃⁻이온의 CO₂로의 기체화 특성 분석을 위하여 기초 실험으로서 0.005 N NaHCO₃ 용액 100ml내에 0.1N HNO₃ 용액 일정량을 첨가하여 CO₂로 기체화하여 제거한 후 잔류 용액내 C 농도를 측정하여 탈착 기체화 율을 측정하였다.

Fig. 2은 0.1 N HNO₃ 용액의 첨가량 변화에 따른 용액내 pH 변화 및 HCO₃⁻이온의 CO₂로의 기체화율 (Desorption %) 변화를 도식한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 용액의 pH가 3이하일 경우 탈착율은 90%이상으로 나타났으며, pH가 4이하에서는 HCO₃⁻이온은 대부분 CO₂ 기체로 존재하므로[6,13]

Table 3. Experimental conditions for gasification of desorbed HCO₃⁻ ion to CO₂ by using various scrubbing solutions

실험 No.	탈착용액	수지양 (g)	수지내 C함량 (mg-C/g)	총 C양 (mol)	용액 부피 (ml)	용액내 이온총농도 (mol)	산 용액 첨가량 (ml)1	용액 bubbling 여부	잔류용액 C 농도 (ppm)
1	Na ₃ PO ₄	4	12	0.004	30	0.017	HNO ₃ (1 ml)	No	
2		4	12	0.004	30	0.017	HNO ₃ (3 ml)	Bubbling	19.2 (100분 ²)
3		4	12	0.004	30	0.017	HNO ₃ (5 ml)	Bubbling	0 (50분)
4		4	12	0.004	30	0.017	HNO ₃ (8 ml)	Bubbling	0 (40분)
5		4	12	0.004	30	0.017	HCl(1 ml)	Bubbling	
6	NaNO ₃	4	12	0.004	30	0.012	HNO ₃ (1 ml)	No	
7		4	12	0.004	30	0.012	HNO ₃ (1 ml)	Bubbling	12.3 (100분)
8		4	12	0.004	30	0.012	HNO ₃ (2 ml)	Bubbling	0.48 (40분)
9		4	12	0.004	30	0.012	HNO ₃ (4 ml)	Bubbling	0.86 (50분)
11	NH ₄ H ₂ PO ₄	4	12	0.004	30	0.013	-	No	
12		4	12	0.004	30	0.013	-	Bubbling	1.9 (140분)
13		6	12	0.006	30	0.019	-	Bubbling	0.1 (180분)
14		6	12	0.006	15	0.007	-	Bubbling	
15	HNO ₃	4	12	0.004	30	0.013	0.82 ml	No	14.8 (200분)

(주) 1 : HNO₃-68% 농축질산, HCl-36%, 2 : 탈착시간.

이러한 실험 결과로부터 탈착용액내 존재하는 HCO₃⁻ 이온의 CO₂로의 기체화를 위해서는 용액 pH를 3이하로 하면 충분할 것으로 판단되었다. 단 공존 이온에 대한 영향으로 인하여 적정 pH 범위는 약간의 변화가 있을 것으로 여겨진다.

Fig. 3은 Table 3의 실험 No. 15번의 조건(수지+탈착용액 혼합조건에서 질산 추가)에서 시간에 따른 질소기체내 CO₂ 농도를 측정한 결과이다. 반응초기에 CO₂ 농도는 약 53,000 ppm으로 급격히 증가후 약 100분 이후에는 거의 검출되지 않았으며 200분후 잔류용

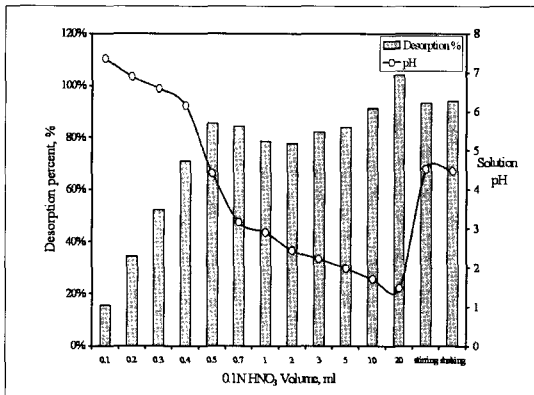


Fig. 2. Variaton in the solution pH and the desorption ratio of HCO₃⁻ ion with a function of addition volume of 0.1 N HNO₃.

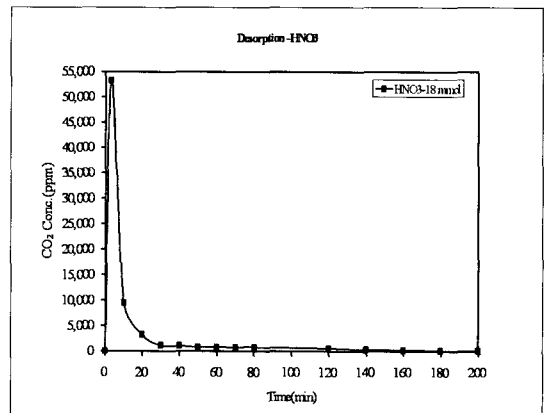


Fig. 3. Gasification characteristics of HCO₃⁻ ion to CO₂ by addition of HNO₃

Table 4. Residual C concentration in scrubbing solutions of NaNO₃, Na₃PO₄ after gasification of desorbed HCO₃⁻ ion to CO₂ under various pH values

실험 No.	탈착용액	수지양 (g)	수지내 C함량 (mg-C/g)	총 C양 (mol)	용액 부피 (ml)	용액내 이온농도 (mol)	용액 pH ¹	초기 C 농도 (ppm)	잔류용액 C 농도 (ppm)
1	Na ₃ PO ₄	40	12	0.04	200	0.17	4	2,810	1.51
2		40	12	0.04	200	0.17	2		0
3		40	12	0.04	200	0.17	1		0
4	NaNO ₃	40	12	0.04	200	0.17	4	3,093	0.83
5		40	12	0.04	200	0.17	2		0
6		40	12	0.04	200	0.17	1		0

(주) 1 : 68% 농축질산으로 조절

액내 C 농도는 약 15 ppm으로 약간 높게 나타났다.

나. 탈착용액 종류별 HCO₃⁻이온의 CO₂ 기체화 특성

① Na₃PO₄, NaNO₃ 탈착용액

Na₃PO₄ 용액의 경우 공기 중에서 탈착 실험을 수행할 경우 공기 중 CO₂ 기체 흡수가 문제가 되지만 NaNO₃ 용액의 경우 이러한 문제는 없는 것으로 평가하였다. 따라서 수지로부터 탈착실험시 공기와의 접촉을 최소화하고 탈착 실험 완료후 수지와 탈착용액을 분리하여 용액내 HCO₃⁻ 이온의 CO₂ 기체화 실험을 수행하였다. Table 2에 제시된 바와 같이 Na₃PO₄ 용액의 실험조건은 실험 No. 1 ~ 5이며, NaNO₃은 실험 NO. 6 ~ 9 이다.

먼저 HCO₃⁻ 이온이 함유된 IRN-150 수지(4g)와

Na₃PO₄, NaNO₃, NH₄H₂PO₄ 탈착용액을 반응기에 동시에 투입하고 질소기체로 용액을 bubbling하면서 질소기체내 CO₂ 농도 변화를 측정하였으며, 실험 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이, Na₃PO₄와 NaNO₃ 용액의 경우 질소기체내 CO₂ 농도는 검출되지 않았으나 NH₄H₂PO₄ 용액의 경우는 시간에 따라 CO₂ 농도가 증가한 후 완만하게 감소하였다.

따라서 Na₃PO₄ 및 NaNO₃ 용액을 사용할 경우 수지와 탈착용액을 분리한 후 용액 자체만을 사용하여 산 용액 첨가에 따른 CO₂ 기체화 실험을 수행하였다. 두 가지 탈착용액을 반응기에 채운 후 질소기체를 공급하면서 CO₂ 기체를 측정하였으며 Fig. 5에 나타난 바와 같이 CO₂ 기체화는 일어나지 않았다. 그러나 질산용액 1ml를 주입한 후(Na₃PO₄ : Table 2-15

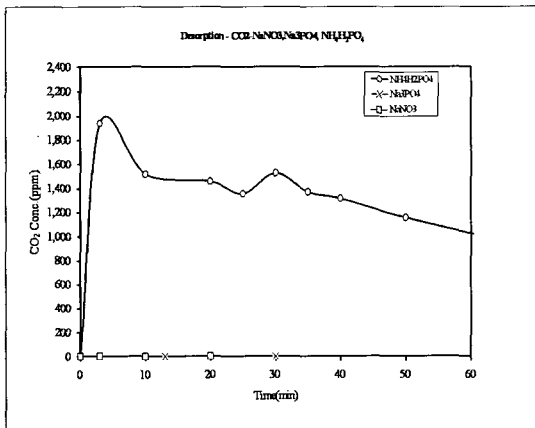


Fig. 4. Gasification characteristics of HCO₃⁻ ion to CO₂ by adding various desorption solutions.

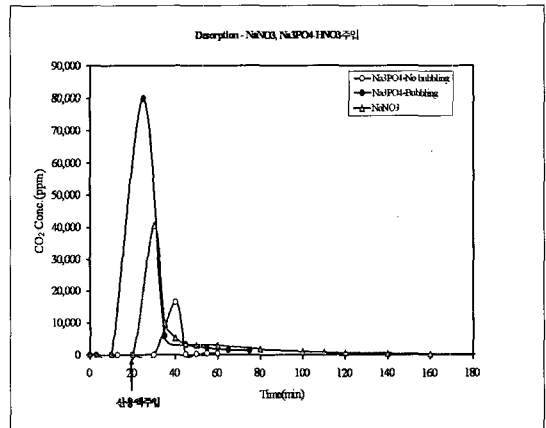


Fig. 5. Gasification characteristics of HCO₃⁻ ion to CO₂ by adding Na₃PO₄ and NaNO₃ solutions.

실험 No. 1,2, NaNO₃ : 4) 질소기체내 CO₂ 농도는 최대 80,000 ppm(실험 No. 2)까지 증가한 후 시간에 따라 빠르게 감소하였다. 아울러 기체화시 용액의 bubbling에 의하여 CO₂ 농도는 그렇지 않은 경우와 비교하여 훨씬 높은 값을 보여 주었다.

따라서 탈착용액으로부터 HCO₃⁻ 이온의 CO₂로의 기체화 완료 시간을 줄이기 위하여 질산용액 추가량 변화에 따른 영향을 평가하였으며, 이를 Fig. 6(Na₃PO₄ 용액)과 Fig.7(NaNO₃ 용액)에 도식하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 질산 추가량이 증가함에 따라 반응초기에 방출되는 CO₂ 기체의 농도는 크게 증가하여 140,000 ~ 180,000 ppm까지 증가한 후 빠르게 감소하여 CO₂ 기체화가 완료되는 반응시간은 예상한 바와 같이 30분 이내로 나타났다.

이상의 실험은 탈착용액 부피를 30ml로 한 경우이며 보다 세부적인 실험을 위하여 탈착용액 부피를 200ml로 증가시키고 용액 pH 변화에 따른 CO₂ 기체화 실험을 수행한 후 잔류 용액내 C 농도 변화를 분석하였다. Table 4에 제시한 바와 같이, 잔류 용액내 C 농도는 pH가 낮아짐에 따라 검출되지 않고 전량이 CO₂ 기체로 전환되었으며 pH 4인 경우에도 0.8(NaNO₃)~1.5 ppm(Na₃PO₄)로 매우 낮게 나타났다.

이상의 실험결과로부터 ¹⁴C 핵종을 함유한 폐수지로부터 탈착용액을 이용하여 ¹⁴C 핵종을 ¹⁴CO₂로 기체화하기 위해서는 먼저 폐수지내 C 함량의 3배 정도의 농도를 가지는 Na₃PO₄, NaNO₃ 용액을 사용하

여 ¹⁴C 핵종을 탈착시키고, 탈착용액과 폐수지를 분리한 후 용액내에 산 용액을 첨가하여 pH 3이하로 유지시킬 경우 용액내 ¹⁴C 핵종은 ¹⁴CO₂ 기체로 전량 전환시킬 수 있는 것으로 파악되었다. 그러나 본 공정은 ¹⁴C 핵종은 ¹⁴CO₂ 기체 전환시간이 매우 빠르다는 장점이 있으나 여러 가지 단점을 가지고 있다. 먼저 폐수지와 탈착용액의 분리단계 및 산 용액을 추가하여야 하는 점이며 이로 인하여 탈착용액 이외에 산 용액을 사용함으로써 이차폐기물 발생량이 증가하고 아울러 산 용액을 사용함으로써 장치의 부식문제 및 NO_x 기체의 발생 가능성이 있다는 점이다. 아울러 산 용액 사용에 의하여 기체화 반응초기에 CO₂ 농도가 급격히 증가하여 100,000 ppm이상 나타나 ¹⁴C 핵종의 안정화 생성물로의 전환을 위하여 필수적인 기체 후처리 공정에 상당한 부담을 줄 수 있다. 즉 반응 초기 방출된 고농도 CO₂ 기체로 인하여 기체 처리 시스템으로의 CO₂ 기체 주입 특성이 매우 복잡하므로 여러 가지 운전 변수에 따른 기체 흡착 성능평가가 다양하게 수행되어야 할 것이다.

② NH₄H₂PO₄ 탈착용액

Fig. 8에 나타낸 바와 같이, NH₄H₂PO₄ 탈착용액을 사용할 경우에는 수지로부터 탈착된 HCO₃⁻ 이온은 용액의 pH 등과 같은 화학적 특성으로 인하여 CO₂기체로 동시에 전환되어 질소기체와 함께 배출된다. 따라서 폐수지와 탈착용액의 분리단계가 필요 없으며 CO₂ 기체로의 효과적인 전환을 위한 운전변

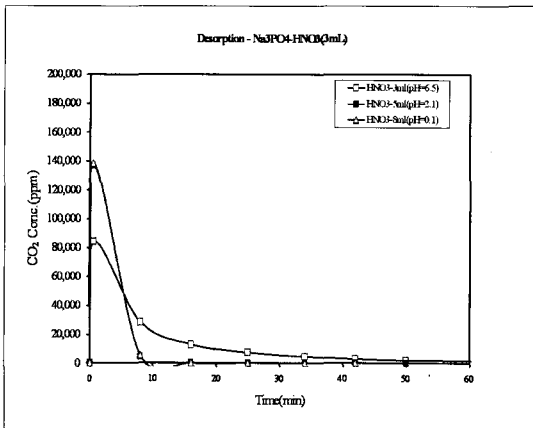


Fig. 6. Gasification characteristics of HCO₃⁻ ion contained in Na₃PO₄ solution to CO₂ with a function of HNO₃ addition volume.

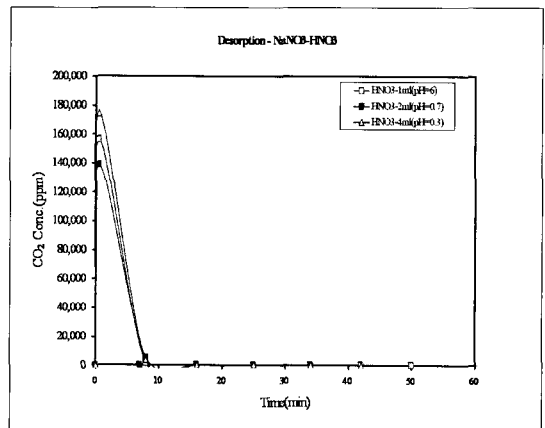


Fig. 7. Gasification characteristics of HCO₃⁻ ion contained in NaNO₃ solution to CO₂ with a function of HNO₃ addition volume.

수로 용액과 수지의 질소기체에 의한 bubbling 효과를 분석하였다(Table 2의 실험 No. 11 ~ 13). Fig. 8에 나타낸 바와 같이, 용액을 bubbling 할 경우에는 그렇지 않을 경우와 비교하여 반응 초기 최대 CO₂ 농도는 약 1.3배 증가한 반면 CO₂기체로의 반응 완료 시간이 약 20 ~ 30분 단축되었다. Na₃PO₄와 NaNO₃ 용액과 비교하여 반응초기 CO₂ 최대 유출농도는 6배 정도 낮아졌지만 반응 완료 시간은 약 80분으로 약 4배 정도 증가하였다.

그러나 방출된 ¹⁴CO₂ 기체처리 시스템 측면에서 보면 시스템으로의 CO₂ 농도가 낮을수록 흡착제의 기체 처리 성능은 증가할 것으로 판단된다. 따라서 ¹⁴CO₂ 기체처리 성능평가를 통하여 이러한 특성이 규명되어야 할 것이다.

③ H₃PO₄ 탈착용액

폐수지는 제올라이트와 활성탄과 함께 폐액이 존재하는 상태에서 저장되어 있으며 실험에서 사용된 건조시료의 탈착특성과는 차이를 보일 것으로 판단되며 특히, 기체화과정에서 중요한 변수인 pH는 NH₄H₂PO₄(NH)로 원하는 수준을 얻기 힘들 것으로 예측된다. 저장조내에 용액의 특성을 그대로 가지고 있는 젖음 상태의 폐수지를 처리하기 위해서는 원하는 pH를 맞추어 줄 수 있는 새로운 물질이 요구될 수 있다. 그러한 점을 고려하여 선택된 인산(H₃PO₄)을 사용하여 수지로부터 HCO₃⁻이온의 탈착거동을 Fig. 9에 나타내었다. NH₄H₂PO₄를 사용할 경우는 탈착용

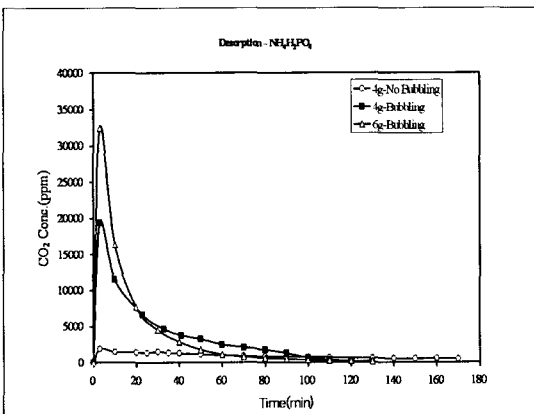


Fig. 8. Gasification characteristics of HCO₃⁻ ion contained in NH₄H₂PO₄ solution to CO₂ by applying bubbling process.

액의 총 물수가 초기 흡착된 C 함량을 기준으로 200%수준(C 함량 물수의 2배)을 유지하여야 효과적으로 ¹⁴C 핵종을 분리할 수 있는 반면에 인산을 사용할 경우는 HCO₃⁻이온을 100% 탈착을 위해서 150%수준(C 함량 물수의 1.5배)의 물수값이 필요한 것으로 확인되었다.

다. 월성원전 저장 실패수지를 이용한 H¹⁴CO₃⁻이온의 ¹⁴CO₂ 기체화 특성

앞서 언급한 바와 같이 탈착용액으로서 NH₄H₂PO₄ 및 H₃PO₄를 사용할 경우 폐수지내 함유된 ¹⁴C 핵종을 제거하고 이를 ¹⁴CO₂ 기체로 전환시키는데 효과적임을 알 수 있었다. 상기의 실험은 비방사성 폐수지를 이용하여 수행한 결과로서, 월성발전

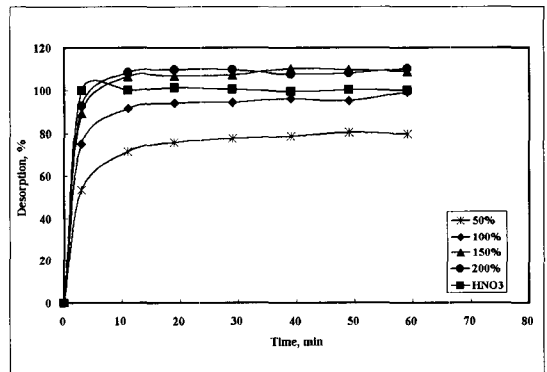


Fig. 9. Dynamic desorption behavior of HCO₃⁻ ion from maximum carbon-loaded IRN-150 resin with a function of H₃PO₄ molar concentration.

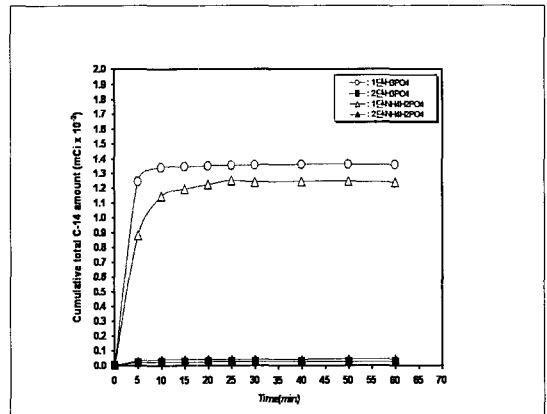


Fig. 10. Removal rate of ¹⁴C radionuclide from real spent resin stored in Wolsong NPP by using NH₄H₂PO₄ and H₃PO₄.

Table 5. Activity of gamma-emitted radionuclides in H₃PO₄ solution after removal of ¹⁴C from real spent resin

Radionuclide Activity	Co-60	Cs-134	Cs-137
Total activity desorbed(mCi)	3.71 × 10 ⁵	1.5 × 10 ⁶	2.21 × 10 ⁴
Total initial activity in resin(mCi)	1.12 × 10 ³	3.23 × 10 ⁵	9.26 × 10 ³
Desorption %	3.3	4.6	2.4

소 현장에 저장중인 실제 폐수지를 이용하여 ¹⁴C 핵종의 제거 및 ¹⁴CO₂ 기체로의 전환특성을 평가할 필요가 있다. 따라서 저장탱크에서 채취한 IRN-150 폐수지를 이용하여 6.75 × 10⁻³ mol/L 농도의 NH₄H₂PO₄, H₃PO₄ 탈착용액을 사용하여 폐수지로부터 ¹⁴C 핵종의 시간에 따른 제거 특성을 분석하였으며, 이를 Fig. 10에 도식하였다. NH₄H₂PO₄ 및 H₃PO₄를 사용하여 폐수지로부터 ¹⁴C 핵종의 제거 속도는 비방사성 실험 결과와 유사하게 약 20분 이내에 거의 완료되어 매우 빠른 제거 성능을 나타내었다. 폐수지로부터 제거되어 NaOH용액에 포집된 ¹⁴C 핵종의 누적량을 기준으로 계산된 폐수지내 ¹⁴C 핵종의 비방사능은 약 2 Ci/m³이었다. 아울러 실험이 완료된 후 H₃PO₄ 용액내 존재하는 감마핵종(Cs-134, Cs-137, Co-60)의 방사능을 측정하였으며 이를 Table 5에 정리하였다.

표에서 보는 바와 같이, H₃PO₄ 용액을 사용하여 혼상 폐수지내 ¹⁴C 핵종을 제거할 경우 양이온 교환수지로부터 동시에 탈착된 주요 감마핵종의 탈착율은 5% 미만으로 낮게 나타났으며, NaOH 용액으로 Cs 핵종의 휘발은 전혀 감지되지 않았다. 따라서 혼상 폐수지로부터 탈착용액으로서 NH₄H₂PO₄ 및 H₃PO₄를 사용하여 ¹⁴C 핵종을 효과적으로 제거할 수 있었으며, 산용액을 사용할 경우 동반되는 다량의 감마핵종 탈착 문제도 거의 없는 것으로 나타났다.

IV. 결론

중수로 원전 발생 폐수지에는 ¹⁴C 핵종이 다량 함유되어 있으며, 폐수지 처리기술 개발시 주요 고려사

항은 폐기물 발생 부피 최소화이다. 폐수지로부터 ¹⁴C 핵종을 고효율로 제거하고 이를 농축처리하기 위한 기초 연구로서 탈착용액으로 분리된 ¹⁴C 핵종의 ¹⁴CO₂ 기체화 특성을 평가하였다.

먼저 Na₃PO₄, NaNO₃ 탈착용액을 사용할 경우에는 탈착용액과 폐수지를 분리한 후 용액내에 산 용액을 첨가하여 pH 3이하로 유지시킬 경우 용액내 ¹⁴C 핵종을 ¹⁴CO₂ 기체로 전량 전환시킬 수 있는 것으로 파악되었다. 그러나 본 공정은 ¹⁴C 핵종을 ¹⁴CO₂ 기체 전환시간이 매우 빠르다는 장점이 있으나 폐수지와 탈착용액의 분리단계 및 산 용액을 추가해야 하며, 이로 인하여 탈착용액 이외에 산 용액을 사용함으로써 이차폐기물 발생량이 증가하는 단점이 있다.

NH₄H₂PO₄ 탈착용액을 사용할 경우에는 수지로부터 탈착된 HCO₃⁻ 이온은 용액의 pH 등과 같은 화학적 특성으로 인하여 CO₂기체로 동시에 전환되어 질소기체와 함께 배출되며, Na₃PO₄와 NaNO₃ 용액에 산용액을 투입한 경우와 비교하여 반응초기 CO₂ 최대 유출농도는 6배 정도 낮아졌지만 반응 완료 시간은 약 80분으로 약 4배 정도 증가하였다. NH₄H₂PO₄를 사용할 경우는 탈착용액의 총 몰수가 초기 흡착된 C 함량을 기준으로 200%수준으로 유지하여야 효과적으로 ¹⁴C 핵종을 분리할 수 있는 반면에 H₃PO₄ 산용액을 사용할 경우 HCO₃⁻ 이온을 100% 탈착하기 위해서 150%수준의 몰수값이 필요한 것으로 분석되었다.

아울러 NH₄H₂PO₄ 및 H₃PO₄를 사용하여 월성발전소 현장에 저장중인 실제 폐수지로부터 ¹⁴C 핵종의 제거는 20분 이내에 거의 완료되어 매우 빠른 제거 성능을 나타내었고, 양이온 교환수지로부터 감마핵종(Co-60, Cs-134, 137)의 탈착율은 5% 미만으로 낮게 나타났다. 따라서 혼상 폐수지로부터 탈착용액으로서 NH₄H₂PO₄ 및 H₃PO₄를 사용한 ¹⁴C 핵종 제거 효용성을 입증하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 주관하는 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] W. Sohn, D.W. Kang and W.S. Kim, "An Estimate of Carbon-14 Inventory at Wolsong Nuclear Power Plant in the Republic of Korea", *J. of Nuclear Science and Technology*, 40, pp. 604-613(2003).
- [2] M. S. Yim, F. Caron, "Life Cycle and Management of Carbon-14 from Nuclear Power Generation", *Progress in Nuclear Energy*, 48, pp 2-36 (2006).
- [3] Wolsong Nuclear Power Plant, Final Safety Analysis Report, Wolsong NPP Unit 2,3,4, Vol. 7 (1995).
- [4] C.R. Boss and P.J. Allsop, *Radioactive Effluents from CANDU 6 Reactor during Normal Operation*, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ont., AECL-11506(1995).
- [5] International Atomic Energy Agency(IAEA), *Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchange*, Technical Report Series No. 408, IAEA, Vienna(2002).
- [6] 김 경덕, 양 호연 등, 원전 폐수지 처리기술(C-14 제거)개발, 전력산업연구개발사업보고서, (주)한수원-원자력환경기술원, TM.S03NJ05.M2005.04, pp. 187-188 (2005).
- [7] US NRC, Code of Federal Regulations, Title 10, Chapter 1, Part 61, Licensing Requirements for Land Disposal of Radioactive Waste, Federal Register.47, 57446 (1982).
- [8] C. F. Wong and S. Vijayan, "Pre-Disposal Management of ¹⁴C-Bearing Organic-Resin Wastes", *Waste Management '04, Proc. of the Symposium on Waste Management*, Tucson, Feb. 29-Mar. Vol. 4, pp. 1-10, 2004, Arizona, USA.
- [9] International Atomic Energy Agency(IAEA), *Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14*, Technical Report Series No. 421, IAEA, Vienna(2004).
- [10] "Ion Exchange Resin : Amberlite IRN 150-Industrial Nuclear Grade Mixed Bed Resin", The Rohm and Hass, Amberlite/Amberjet Product Data Sheets (1993).
- [11] B.R. Nott, "Determination of Carbon-14 in Spent Ion Exchange Resins", *Int'l Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 33(7), pp. 584-585 (1982).
- [12] H. Matsuzuru, Y. Kobayashi and S. Dojiri, J. Akatsu, N. Morijama, "A Comparison of the Acid Digestion of Spent Ion Exchange Resins Using H₂SO₄-HNO₃ and H₂SO₄-H₂O₂", *Nuclear and Chemical Waste Management*, 4(4), pp. 307-312(1983).
- [13] D. L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, *User's Guide to PHREEQC (Version 2)*, Water-Resources Investigations Report 99-4259.