

월성 원전 주변의 대기중 ^{14}C 포집기술

장덕원, 김언희
전력연구원

요약

방사성 β 핵종 중의 하나인 ^{14}C 은 중수로에서 상대적으로 많이 방출된다. 본 연구에서는 국내 유일의 중수로 원전인 월성 원자력발전소에서 배기구를 통해 환경으로 방출된 ^{14}C 을 감시하기 위한 두 가지 타입의 대기시료 포집기술을 개발하였다. 하나는 전원을 이용하는 능동시료포집법(active air sampling)이며, 다른 하나는 전원을 사용하지 않는 수동시료포집법(passive air sampling)이다. 시료분석의 재현성 측면에서는 능동시료포집법이 보다 나은 것으로 알려져 있으나 시료채취 장소의 제한성 등으로 인해 최근에 들어와 수동시료포집법의 사용을 선호하고 있다. 본 연구를 통해 두가지 시료 채취법에 대한 측정오차의 신뢰성을 검증하기 위해 동위원소 분별효과를 비교 평가해 본 결과, 측정상의 오차가 약 2% 정도로 나타나 시료채취가 간단한 수동시료포집법의 사용타당성 및 활용가능성을 입증하였다.

1. 서론

원자력발전소의 운영으로 인한 공중의 신뢰성을 확보하기 위해서는 원자로 및 계통에서 생성되는 방사성 물질의 양, 대기중에서의 확산, 이동 및 공중에 대한 피폭선량 평가가 이루어져야 하며, 이를 위해서는 방사능 측정 및 환경감시기술이 확보되어야 한다. ^{14}C 은 β 방출 핵종으로서 반감기가 5,730년으로 길고 생체에 쉽게 흡수되며, 생체 내에서의 신진대사과정이 안정동위원소와 동일하기 때문에 생물학적으로 중요도가 큰 동위원소이다. 원자로에서 생성되는 대부분의 ^{14}C 은 연료, 감속재, 냉각재 및 불순물 중에 존재하는 질소, 탄소, 산소의 중성자 포획반응에 기인한다. 중수로로부터 생성되는 ^{14}C 의 양은 경수로로부터 생성되는 ^{14}C 의 양보다 훨씬 많은데 이는 ^{17}O 이 농축된 중수를 감속재로 사용하기 때문이다. 생성된 ^{14}C 의 대부분은 감속재 이온교환수지에 포집되어 제거되나 일부는 배기구를 통하여 환경으로 방출되며 원자력발전소 주변 환경시료 중 ^{14}C 의 방사능농도는 시료종류, 시료채취 위치에 따라 넓은 분포를 보이고 있으며 시료에 따라 가용한 탄소 함유율이 다르다. 따라서, 각 시료별로 시료포집 및 전처리 기술의 최적화가 요구되며, 본 연구에서는 대기 중 ^{14}C 의 포집기술에 대해 기술하였다.

2. 시료 포집기의 개발

가. 대기중의 CO_2 포집방법

공기 중의 CO_2 를 포집하는 방법은 크게 능동법과 수동법으로 나뉘어 진다. 능동법은 NaOH 수용액이나 molecular sieve가 들어 있는 폭기 병에 공기를 강제로 통과시키는 방법으로서 CO_2 의 농도를 모르거나 변화가 심한 경우 필수적인 방법이다. 수동법은 정확도와 감도면에서 다소 떨어지지만 설계가 단순하고 시료포집이 용이하며 전원이 필요 없으므로 어느 장소에서나 대기 중의 CO_2 포집이 용이하다는 장점을 지니고 있다. 그러나 능동법과는 시료포집법이 본질적으로 다르기 때문에 용액과 접촉한 CO_2 의 일부만 포집되어 동위원소 분별효과가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 능동법과 수동법을 이용한 시료포집장치를 제작하여 동위원소 분별효과를 비교분석하였다.

나. Active air sampler 설계

CO₂ 포집제로는 실리카겔, molecular sieve, 활성탄과 같은 물리적 포집제와 액상 및 고체상 수산화물과 아민계통 등과 같은 화학적 포집제들이 있다. 본 연구에서는 대표적인 액상 수산화물인 NaOH 용액을 사용하였다(Fig. 1 참조). 포집기의 설계개념 단계에서는 CO₂만을 포집하는 포집기의 동작특성을 먼저 파악하였다. 포집기를 설계하기 위해서는 최대허용 유량률, 최대포집가능량, 포집제인 NaOH의 농도 및 부피, 포집기의 구조 및 기공관의 규격 등이 결정되어야 하며 이를 위해 임시로 구성한 포집기에 carbonate-free NaOH 용액을 각각 100ml, 170ml 넣은 두 가지 포집기(200ml용량)를 병렬로 연결하여 한번에 두 가지 포집기에 대한 시험이 가능하도록 하였으며, 이 때의 공기 유량율은 각각 100ml/min, 400ml/min으로 유지하였다. 각 포집기의 유량계와 두 개의 흡수병은 직렬로 연결하였으며 기공관은 공히 coming fritted cylinder (pore size: 40~60 μ m)를 사용하였다. 펌프는 스텐레스스틸 벨로즈 펌프를 사용하였으며, 공기흡입구에는 Whatman Vacu-Guard 필터 (0.3 μ m이상의 분진포집율: 99.97%)를 장착하였다. 포집시간을 96시간으로 하였을 때 포집공기 부피는 각각 0.576m³, 2.304m³가 된다. 1차 변수가 되는 NaOH의 농도를 3M, 1.5M, 0.75M로 변화시키면서 1차 흡수병과 2차 흡수병에 포집되는 CO₂의 비율을 측정해 본 결과, 3M 및 1.5M의 경우 1차 포집병의 포집효율이 모두 99.5% 이상을 나타내었다.

Table 1에 유량률, 포집시간 및 포집효율에 관한 실험결과를 나타내었다. 1차실험 후 포집기의 연결부와 기공관에 KONTES 오링조인트와 Bevel Seal을 사용하여 탈, 부착 및 사용후 세정이 용이하도록 개조하였다. 초기 6번째까지의 데이터는 탄산염 여과기법의 정립단계에서 일어난 실험결과를 보여주고 있으며 8번째까지는 모두 실내 공기를 사용하였으므로 공기 단위부피당의 이산화탄소 농도가 실외보다 높게 나타났고 이산화탄소 농도 자체가 시간에 따라 상당히 변동적이었을 것으로 예상되므로 1차 포집기와 2차 포집기에서 얻어진 탄산염의 비율로서 포집효율을 판단해야 한다. 장시간 포집하는 경우를 대비하여 8번째 실험부터는 시료채취 시간을 240시간 정도로 증가시켰다.

유량률을 400ml/min으로 유지하였을 경우 포집액인 NaOH 농도는 2M 이상되어야 원하는 포집농도를 얻을 수 있었다. 이상의 실험결과를 근거로 한 최적 포집조건은 포집기간이 2주~4주일 때 유량률을 200~400ml/min로 유지하며 2M NaOH 200ml의 포집용액을 사용하는 경우인 것으로 나타났다. 초기 시험단계에서는 실린더와 디스크형 기공관을 사용하였으나 알카리성 분위기하에서는 fritted 초자의 수명이 짧아져서 직경 1/2"의 PE 기공봉(70 μ m porosity, Aldrich Cat. No. Z24,780-4)을 자체 가공하여 사용하였으며 사용결과, 수명 및 포집효율 모두 만족할만 한 결과를 얻었다.

포집기간이 2주~4주일 때 유량률은 200~400ml/min가 적당하나 보다 단기간의 포집이 필요한 경우에는 계속에 충분한 이산화탄소를 포집하기 위해서 유량률을 증가시켰으며 NaOH 용액의 부피도 함께 증가시켰다. 수 회의 포집실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 모든 실험에 외부공기를 사용했으며 이 때의 유량률은 2 l/min, NaOH용액의 농도 및 부피는 각각 2M, 500ml이었다. 1차 포집기의 포집효율은 대부분 99%이상으로 양호하였다. 따라서, 개발된 active sampler를 사용하여 유량률을 2 l/min까지 증가시키고 60시간 정도 이산화탄소를 포집하면 ¹⁴C의 측정이 가능함을 확인할 수 있었다.

Table 3에서는 포집에 따른 포집병내 NaOH용액의 부피변화를 나타내었다. 유량율이 400~500ml/min인 경우 1차 포집기의 부피변화가 50~60%이고 유량율이 2 l/min인 경우는 부피변화가 10% 내외로 나타나 NaOH용액의 부피는 주입공기의 온도와 습도에 민감하게 반응함을 알 수 있었다. 따라서, 상당히 건조한 원자력발전소 배기구로부터 배출되는 기체 등을 포집하는 경우(Fig. 1. 참조)에는 전단에 물을 채운 포집병을 추가로 장착시켜 포집시에 증발되는 증발량을 보충해줄 수 있도록 설계하였다.

Table 1. Results of collection efficiency and capacity testing of air sampling system.

회수	NaOH (M)	sampling time(h)	flow rate (ml/min)	total air volume* (m ³)	NaOH solution (ml)	BaCO ₃ **						comments	
						expected*** (g(mmmole))	1st bubbler		2nd bubbler		total (g)		total/ expected
							(g)	(%)	(g)	(%)			
1	3	96	100	0.576(L)	100	1.728(8.76)	3.080		≥0		3.080	1.78	
2			400	2.304(L)	170	6.907(35.0)	12.47		≥0		12.47	1.81	
3	1.5	90	100	0.54(L)	100	1.620(8.21)	2.495		≥0		2.495	1.54	Nalgene filtering unit 사용
4			400	2.16(L)	170	6.473(32.8)	7.097	98.1	0.136	1.9	7.233	1.12	Duran filtering unit 사용
5	0.75	90	100	0.54(L)	100	1.620(8.21)	2.719		≥0		2.719	1.68	세라믹 여과기 사용 개시
6			400	2.16(L)	170	6.473(32.8)	7.764				7.764	1.20	
7	3	95	700	6.14(L)	150	18.41(93.3)	21.25	73.8	7.53	26.2	28.78	1.56	
		14.5	500										
		33.5	600										
		17	500										
8	4	216	500	6.48(L)	130	19.44(98.5)	23.7	99.0	0.23	1.0	23.93	1.23	
9	4	240	450	6.48(O)	150	19.44(98.5)	21.34		≥0		21.34	1.10	
10	4	240	400	5.76(O)	150	17.29(87.6)	18.37				18.37	1.06	Bubbler 한 개만 사용함
11	2	240	400	5.76(O)	150	17.29(87.6)	19.01	99.7	0.052	0.3	19.06	1.12	

* O: Open air, L: Laboratory air

** assuming residual carbonate contamination level of 1.1×10^{-3} (mole/mole) in diluted 4M NaOH solution.

*** assumption : CO₂ 340ml/m³ (0.0152mole/m³, 182mgC/m³) in open air

Table 2. Results of collection efficiency and capacity testing of air sampling system with large bubbler.

sampling time(h)	bubbler type	total air volume (m ³)	BaCO ₃						comments	
			expected (mmole)	1st bubbler		2nd bubbler		total (g)		total/ expected
				(g)	(%)	(g)	(%)			
58	disc	6.96	105.8	26.4	98.6	0.38	1.4	26.78	1.12	
58	cylinder	6.96	105.8	16.6	99.9	0.01	0.1	16.61	0.80	
52	"	6.24	94.8	16.0	99.5	0.08	0.5	16.08	0.86	
64	"	7.68	116.7	21.1	99.9	0.07	0.1	21.13	0.93	
67	disc	8.04	122.2	22.1	99.5	0.13	0.5	22.23	0.93	
68	cylinder	8.16	124.0	22.5	99.8	0.05	0.2	22.55	1.08	

* collector, 2M NaOH 500ml.

Table 3. Volume reduction of NaOH solution in air sampling.

NaOH (M)	sampling time (hr)	flow rate (ml/min)	total air volume* (m ³)	volume of NaOH solution				comments
				1st		2nd		
				initial (ml)	final/initial	initial (ml)	final/initial	
4	216	500	6.48	130	0.62	120	0.90	
4	240	450	6.48	150	0.52	150	0.93	
4	240	400	5.76	150	0.67			one bubbler only
2	240	400	5.76	150	0.63			no data for 2nd
2	66	2,000		400	0.85	340	0.94	no data for total volume
2	58	2,000	6.96	500	0.92	500	0.96	
2	52	2,000	6.24	500	0.92	500	0.96	
2	64	2,000	7.68	500	0.88	500	0.96	
2	67	2,000	8.04	500	0.88	500	0.96	

다. Active air sampler의 단면도

실험결과를 바탕으로 제작한 active air sampler의 단면도는 Fig. 1과 같다.

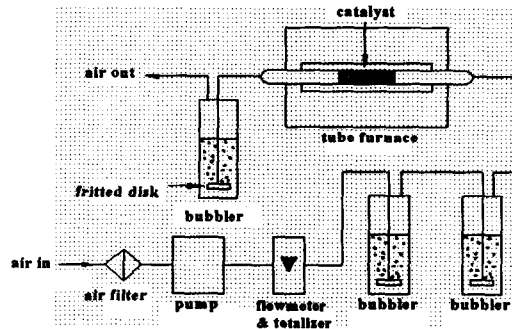


Fig. 1. Schematic diagram of active air sampler

3. 동위원소 분별효과 측정

수동시료포집기를 사용한 경우에 NaOH용액의 온도 및 부피에 따른 CO₂ 포집량을 Table 4에 나타내었다. 2주간의 포집시간 동안에는 포집용액이 3M NaOH용액 500ml인 경우와 300ml인 경우 CO₂ 포집량에 큰 변화가 없었다. 계절별로는 동계시에 포집량이 다소 적게 나타나 용액의 부피변화는 계절적인 요소 즉, 온도와 습도가 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. $\delta^{13}\text{C}$ 동위원소 분별효과를 비교 평가해 본 결과, 수동법으로 포집된 CO₂의 $\delta^{13}\text{C}$ 측정값은 약 -15‰을 나타내어 동일 시기에 능동법으로 포집한 시료의 $\delta^{13}\text{C}$ 측정값 -9‰와 비교해 보면 동위원소 분별현상에 의해 발생하는 ¹⁴C 방사능 측정오차는 1.2% 정도로서 정량성에는 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

Table 4. Results of capacity testing of passive air sampling system.

회수	NaOH			sampling time week (period)	BaCO ₃ (g)	comments
	conc. (M)	volume (ml)				
		initial	final			
1	3	500	470	1 (7/22-7/29)	22.2	$\delta^{13}\text{C} = -14.4 \text{ ‰}$
2	3	500	350	1	27.5	
3	3	300	285	1	27.9	
4	3	500	375	2 (7/19-8/2)	41.8	$\delta^{13}\text{C} = -15.2 \text{ ‰}$
5	3	500	340	2	43.5	
6	3	300	300	1 (9/2-9/9)	20.3	
7	2	300	280	2 (9/2-9/17)	47.8	
8	2	300		2 (11/28-12/12)	36.7	
9	2	300		2 (12/12-12/26)	37.9	

* $\delta^{13}\text{C} = -9.0 \text{ ‰}$ for the sample from an active sampler

초기에는 공기시료의 측정주기를 2주로 예상하고 실험을 수행했으나 환경방사선/능 조사요령에 대한 과기처 신규고시(제 96-31, '96. 8)상에서 공기중의 C-14 분석빈도를 월 1회, 채취빈도는 연속감시로 규정함에 따라 포집시간을 1개월로 증가시켰고 이에 적합한 포집조건을 새로이 도출하였다. 이를 위한 기본 요구조건으로는 첫째, 한달동안 포집률이 일정하게 보존되어야 하며 이를 위해서는 NaOH양이 소요량의 2배 가량으로 충분하게 유지되어야 하며 둘째, 포집량은 최소한 0.1몰 이상이 되어야 한다. 기존 poly propylene용기(22cm x 11cm x 6cm)를 사용할 경우 2M~4M 농도범위에서 예상 포집량은 0.4~0.6 몰 정도 되므로 별반 문제시 되지 않는다. 셋째, 영하의 기온이 형성되는 동계시의 용액 결빙문제로 일자 및 주야에 따라 용액이 결빙되는 정도가 달라 시간에 따른 포집률의 변화가 예상되므로 가능한 고농도의 용액을 사용해야 한다.

실험결과, 포집기간을 1개월로 했을 때 동계에는 3M, 400ml의 용액을, 하계에는 2M, 600ml의 NaOH를 포집제로 사용하는 것이 적절한 것으로 나타났다. 이 때의 CO₂ 포집률은 0.5몰/월 정도된다. 아래의 Fig. 2에 비나 눈 또는 직사광선을 피할수 있도록 고안된 수동시료포집기의 구조를 나타내었다.

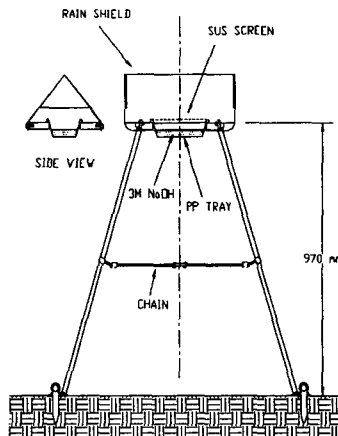


Fig. 2. Schematic diagram of passive air sampler

수동법의 정량성을 조사하기 위해 동일장소에서 두 가지 방법으로 포집한 시료측정 자료를 비교한 결과, Table 5에서 보여준 바와 같이 각 측정값의 95% 상대오차는 약 4.4~5.9% 이었으며, 측정치가 모두 5% 편차이내에 들을 알 수 있었다.

시료포집시의 동위원소 분별효과를 파악하기 위한 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 측정해본 결과 active sampling시의 측정값이 $\delta^{13}\text{C} = -8.55 \pm 0.18\%$ 으로 일반적인 대기중의 탄산가스의 $\delta^{13}\text{C}$ 값인 $-9 \sim -6.5\%$ 의 범위내에 들어 있어 측정상의 재현성이 있음을 확인하였고, passive sampling 시의 시료측정결과는 $\delta^{13}\text{C} = -17.25 \pm 1.13\%$ 을 나타내어 능동법에 의한 시료에 비해 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 평균 약 8.7% 가량 작은 값을 보였다. 이는 수동법으로 시료포집을 하는 경우 가벼운 동위원소로 이루어진 탄산가스가 보다 잘 포집된다는 것을 의미한다. 수동법에 의해 포집된 시료의 경우 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 계절적인 변화를 보이고 있으며, 기온이 낮을수록 동위원소 분별효과가 커지는 경향을 나타내었다.

전반적으로 수동법에 의해 포집된 시료의 ^{14}C 방사능이 작게 나타나고 있으며, 동위원소 분별효과가 ^{14}C 측정상에 약간의 영향을 주고 있음을 짐작할 수 있으나 이러한 동위원소 분별효과에 기인한 방사성탄소 비방사능 측정상의 오차는 최대 약 2%를 나타내며, 방사성탄소 비방사능측정상의 전반적인 상대오차를 7% (95% 신뢰도) 정도로 보면, 이 분별효과에 의한 오차는 무시할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 대기중의 방사성탄소 측정시 수동법을 사용하여도 무방할 것으로 여겨진다.

Table 5. Comparison of the results of air sampling methods.

	specific activities of atmospheric C-14 (dpm/gC)			$\delta^{13}\text{C}(\%)$	
	active	passive	ratio (pass/act)	active	passive
test #1 ('97/2/06-'97/2/27)	16.0±0.7	15.9±0.7	0.994	-8.39	-17.30
test #2 ('97/2/27-'97/3/28)	16.7±1.1	15.9±1.2	0.952	-8.41	-18.80
test #3 ('97/3/28-'97/4/25)	17.5±1.1	16.6±1.1	0.948	-8.78	-16.68
test #4 ('97/4/25-'97/5/23)	19.9±1.1	18.8±1.1	0.945	-8.60	-16.21
test #5 ('97/8/22-'97/9/19)*	16.5±0.8	16.4±0.9	0.994	-8.99	-15.50

4. 결 론

원자력발전소에서 방출되는 ^{14}C 이 환경에 미치는 영향을 올바르게 평가하기 위해서는 대기, 농산물, 지하수 등 여러 환경매체에 대한 지속적인 감시를 실시하여야 한다. 대기중에서 ^{14}C 은 대부분 이산화탄소 형태로 존재하기 때문에 대기중 이산화탄소를 포집하여 ^{14}C 을 분석하는 방법이 가장 일반적으로 사용되며 본 연구에서는 대기중 ^{14}C 을 감시하는데 필요한 대기시료 포집기술을 개발하였다. 본 연구에서 개발한 active air sampler를 사용하면 탄화수소 형태로 존재하는 ^{14}C 도 포집할 수 있으나 그 양은 이산화탄소에 비하여 무시가능하다. Active air sampler는 정확도와 감도는 뛰어나지만 전원이 필요하며 인력이 많이 소요된다는 단점을 가지기 때문에 일상적인 감시에는 적합하지 않다. Passive air sampler의 경우는 설계가 단순하고 시료포집이 용이할 뿐만 아니라 전원이 필요없으므로 야외 어느 곳에서나 대기중의 CO_2 포집이 가능한 장점을 지니고 있다.

용액과의 접촉에 의해 CO_2 가 흡수 및 포집되는 수동시료포집법은 실험 초기에는 동위원소 분별효과가 매우 클 것으로 예상하였으나 실험결과 이로 인한 오차가 약 2%로 나타나 수동법의 활용 가능성이 입증되었다. 현재 월성원전 주변에는 삼중수소 및 대기분진 포집을 위한 10 개소의 공기시료 포집소가 준비되어 있으며 모두 전원사용이 가능하기 때문에 $^{14}\text{CO}_2$ 시료채취시 능동시료 포집법을 선호하고 있으나 포집장치 제작비, 장치 운영비 및 취급의 복잡성 등이 수반되기 때문에 사용이 보다 간편하고 소요비용 및 인건비 절감이 가능하며 시료채취 장소에 구애를 받지 않는 수동 포집법으로 대체 사용함이 바람직할 것으로 여겨진다.