

중수로 원전 ^{14}C 발생 특성 및 이온교환수지에 의한 ^{14}C 흡·착탈 거동 분석

Analysis on the Generation Characteristics of ^{14}C in PHWR and the Adsorption and Desorption Behavior of ^{14}C onto Ion Exchange Resin

이상진, 양호연, 김경덕

한국수력원자력(주), 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

CANDU형 원전에서 ^{14}C 핵종은 감속재 계통, 냉각재, 환형기체 및 연료 계통에서 생성된다. 이 4가지 계통 중 감속재 계통이 전체 ^{14}C 생성의 94.8%를 차지하고 있다. ^{14}C 핵종은 용액 내에서 pH에 따라 용존 이산화탄소($^{14}\text{CO}_2$), 중탄산 이온($\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$), 탄산 이온($^{14}\text{CO}_3^{2-}$) 및 탄산($\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$)의 형태로 존재하는데, 감속재 계통에서는 pH가 5이상으로서 주로 이산화탄소($^{14}\text{CO}_2$), 탄산($\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$) 및 중탄산 이온($\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$)으로 존재한다. 본 연구에서는 월성 원전 각 계통에서 사용되고 있는 이온교환수지 현황과 년도별 폐수지 발생현황을 조사하였다. 그리고 월성 원전에서 사용되고 있는 IRN 150 수지의 탄소화합물의 흡·탈착 특성을 살펴보기 위해, 중성 pH에서 주로 존재하는 HCO_3^- 이온을 IRN 150 수지와 반응시켜 포화시킨 뒤, NaNO_3 와 Na_3PO_4 및 HCl , NaOH 의 탈착 용액을 선정하여 HCO_3^- 이온의 탈착 가능성을 알아보았다. Na^+ 이온에 의한 Co^{2+} 이온 및 Cs^+ 이온의 탈착은 거의 발생되지 않았으며, NO_3^- 이온 및 PO_4^{3-} 이온에 의한 HCO_3^- 이온의 탈착은 서서히 진행되었다.

중심단어 : ^{14}C 핵종, CANDU, 폐수지, IRN 150, 흡·탈착

Abstract

The production of ^{14}C occurs in the Moderator(MOD), Primary Heat Transport System (PHTS), Annulus Gas System(AGS) and Fuel in the CANDU reactor. Among the four systems, The MOD system is the largest contributor to ^{14}C production(approximately 94.8%). ^{14}C is distributed of $^{14}\text{CO}_2$, $\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$, $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ and $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ species as a function of the pH of water. Of these species, $\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$ and $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ form are predominant because the pH of MOD system is > 5 . In this paper, adsorption-desorption characteristics of bicarbonate ion (HCO_3^-) by IRN 150 resin was investigated. HCO_3^- ion existed in neutral condition(app. pH 7) was reacted with ion exchange resin (IRN-150) and saturated with it. Then NaNO_3 and Na_3PO_4

solutions selected as extraction materials were used to make an investigation into feasibility of HCO_3^- extraction from resin saturated with HCO_3^- . Desorption of Co^{2+} and Cs^+ ion by Na^+ ion was not occurred, and desorption of HCO_3^- ion by NO_3 and PO_4 was occurred slowly. Also, the status of ion exchange which is used in Wolsong NPPs and germeration of spent resin yearly were surveyed.

Key Words : ^{14}C , CANDU, Spent Resin, IRN150, Adsorption · desorption,

1. 서 론

월성 원자력발전소는 국내 유일의 가압중수로 CANDU (CANadian Deuterium Uranium Pressurized Heavy Water Reactor)형 원전으로서, ^{14}C 핵종의 생성량과 방출량이 경수로인 PWR (Pressurized Water Reactor)과 BWR(Boiling Water Reactor)형에 비하여 최소 수 배 이상 많다고 보고 되고 있다[1]. ^{14}C 는 β 선을 방출하는 핵종으로 타핵종과 비교하여 환경으로의 확산, 이동 및 침투가 용이하며, 반감기가 무려 5,730년으로 대단히 길다. 또한 인체의 주요 구성성분인 탄소의 동위원소로서 주로 대기중의 탄소, 질소, 산소가 우주선의 중성자와 반응하여 생성되거나 원자력 시설의 핵반응에 의해서 생성된다[2].

가압중수로에서 ^{14}C 은 중수를 사용하는 감속재 및 냉각재 계통, 환형기체 계통 및 핵연료 손상에 의해 생성되고, 대부분 감속재 계통 내 중수의 $^{17}\text{O}(n, a)^{14}\text{C}$ 반응에 의해 생성되며 그 중 93% 이상이 이온교환수지탑의 음이온 교환수지에 의해 제거 가능하다. 실제로 월성 1, 2호기 원전은 각각 감속재 및 냉각재 계통, 액체 폐기물 처리 계통 등 9개(월성 1호기)와 7개(월성 2호기) 계통에서 이온교환 기술을 이용해 계통을 정화하고 있으며, 발생된 폐수지는 방사능 준위나 양, 음이온 교환수지, 발생 계통별로 구분이 되지 않고 발생된 상태 그대로 혼합, 저장되고 있다.

월성 원전 운영중 발생된 ^{14}C 함유 폐수지에 대한 처리 기술이 개발되지 않아 각 계통에서 발생하는 폐 이온교환수지를 발전소 내 대형 저장탱크에서 저장하고 있는데, 향후 10년 이내에 포화될 것으로 예상되므로 폐수지의 최종 처리수단 확보가 시급하다. 현재 국내에는 ^{14}C 핵종의 처분 제한치가 없지만, 인공방벽 천층처분장을 운영하고 있는 미국의 경우 ^{14}C 핵종에 대해 $8\text{Ci}/\text{m}^3$ 를 최대 방사능 농도 제한치[3]로 두고 있다. 그러나 ^{14}C 핵종의 95% 이상이 감속재 내 중수의 $^{17}\text{O}(n, a)^{14}\text{C}$ 반응에 의해 생성되므로, 감속재 계통이 중성자속에 노출되어 있는 한 ^{17}O 의 양은 상대적으로 많아서 ^{14}C 핵종의 양 역시 많을 거라고 예측된다. 실제로 AECL(Atomic Energy of Canada Limited)에 의하면, 감속재 계통에서 발생된 수지내 ^{14}C 의 농도는 약 $8\sim 213\text{Ci}/\text{m}^3$ 으로서 혼상 수지의 음이온 비드 내 주로 존재하는 것으로 알려져 있다. 이 때문에 캐나다 연구진은 강산을 이용하여 폐수지에 흡착되어 있는 ^{14}C 핵종을 탈착하거나, 폐수지를 연소시켜 ^{14}C 핵종을 $^{14}\text{CO}_2$ 형태로 탈착시켜 제거한 후 고화하여 드럼에 저장하는 방안을 연구하였다. 그러나 강산이나 연소를 통한 폐수지내 ^{14}C 의 탈착 성능이 우수하다 하더라도, 강산에 의해 ^{14}C 뿐만 아니라 폐수지에 존재하는 ^{60}Co , ^{51}Cr 등의 핵종 역시 약 99% 정도 탈착되고, 연소에 의한 방법에 의해서도 휘발성 핵종이 함께 기체 상태로 포집되므로 이들 핵종을 처리하기 위한 추가 공정이 필요할 것으로 예상된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 폐수지로부터 제거 대상 핵종인 ^{14}C 만을 탈착하는 방안에 대한 연

구가 필요하다.

본 연구에서는 수지에 대해 각 이온이 다르게 갖고 있는 선택도 차이에 의한 폐수지 내 ^{14}C 의 분리 실험을 수행하였는데 폐수지 내 함께 존재하는 Co^{2+} , Cs^+ 등의 양이온 핵종은 탈착하지 않고 HCO_3^- 이온만을 폐수지로부터 탈착하여 용액으로 유출시키는 탈착 용액을 선정하여 HCO_3^- 이온의 탈착 가능성을 평가하였다[4]. 또한, ^{14}C 의 자연 환경 및 원전에 의한 생성원과 생성량에 대한 조사와 분석도 수행하였다.

2. 본 론

가. ^{14}C 발생원

방사성 핵종 ^{14}C 은 천연 존재비가 $10^{-10}\%$ 로 아주 작으나, 반감기가 무려 5,730년 이상 되기 때문에 각별한 관리가 요구되는 방사성 핵종으로, 우리나라는 과기부 고시 (제98-12호)에 의거 ^{14}C 핵종을 환경감시 항목으로 지정하고 있다. 지구상에 존재하는 ^{14}C 화합물은 우주선과의 상호작용에 의한 자연적인 생성 요인으로 약 $10^{-12}\text{Ci}/\text{m}^3$ 이 대기로 방출되고[5], 원자력발전소(이하 원전)로부터 방출 등의 인위적인 요인에 의해서도 생성되어 배기체 내 ^{14}C 방사능은 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{Ci}/\text{m}^3$ 으로서 높은 수준이다. 이렇게 생성된 ^{14}C 화합물은 호흡 및 음식물의 섭취에 의한 내부피폭으로 인체에 큰 영향을 미치고, ^{12}C 화합물과 동일한 신진대사과정을 가지므로[6] ^{14}C 핵종에 대해 종합적이고 체계적인 연구가 필수적이다.

^{14}C 핵종은 가압경수로보다 가압중수로에서 약 30배 이상 많이 생성되고 있으며, 방출을 역시 가압경수로의 약 2배 이상 많은 것을 알 수 있다. 이를 표 1에 나타내었는데, 가압경수로의 ^{14}C 은 생성율의 약 1/2만큼 방출된다.

표 1. 원자로형에 따른 ^{14}C 생성 및 방출량 ($\text{Ci}/\text{GWe} \cdot \text{yr}$)[7]

원자로형	생성량	방출량
BWR	26	15
PWR	37	15
PHWR (CO_2 annulus gas)	960	37

가압중수로인 월성 원자력발전소에서 대부분의 ^{14}C 은 감속재 계통 내에 상당량이 존재하는 중수 중의 ^{17}O 의 방사화 반응[$^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$]에 의해 약 94% 이상이 발생되며, 1차 열수송 계통과 환형기체 계통, 핵연료 손상에 의해 소량 발생한다[8]. 표 1에서와 같이 가압중수로에서 ^{14}C 이 가압경수로보다 더 많이 생성되는 이유는 주로 감속재 및 냉각재 차이에 기인한다. 감속재와 냉각재는 가압경수로에서 경수(H_2O)를, 가압중수로에서 중수(D_2O)가 사용되는데 중수 내 ^{17}O 의 존재함량이 0.055%로 경수보다 0.018% 정도 높기 때문에 중수로에서 더 많이 생성된다. 그림 1에 CANDU형 원자로에서 ^{14}C 의 생성 및 방출에 대한 모식도를 나타내었다.

용액 중에 존재하는 ^{14}C 은 용액의 pH에 따라 용존 이산화탄소($^{14}\text{CO}_2$), 중탄산 이온($\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$), 탄

산 이온($^{14}\text{CO}_3^{2-}$) 및 탄산($\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$) 등의 다양한 형태로 존재하는데 이를 그림 2에 나타내었다.

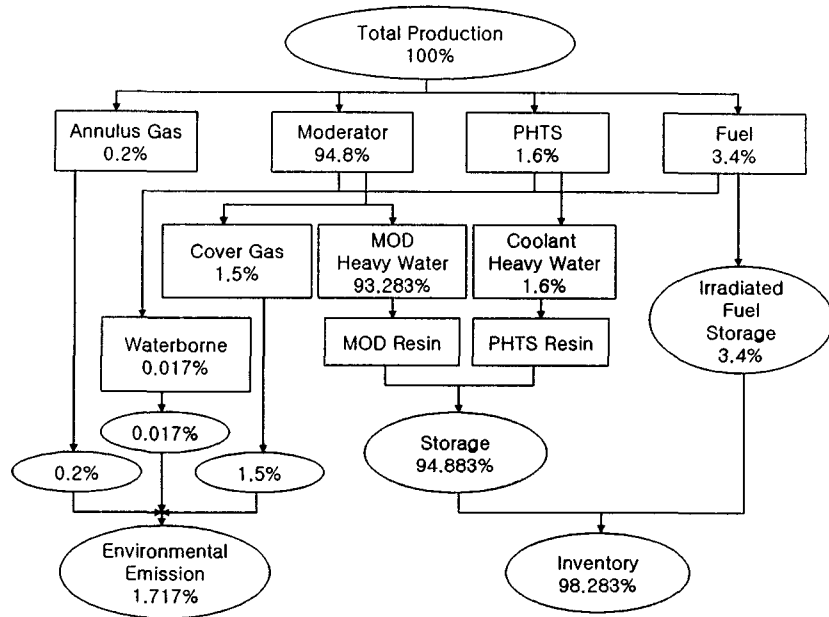


그림 1. CANDU형 원자로에서 ^{14}C 의 생성 및 방출

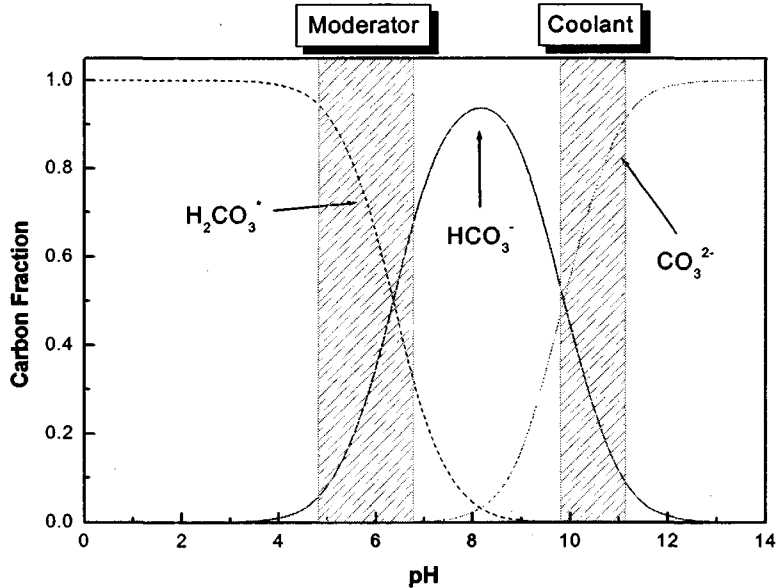


그림 2. 용액 pH에 따른 탄소 화학종(CO_2 , HCO_3^- , and CO_3^{2-}) 분포
 $(\text{H}_2\text{CO}_3^* = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3])$

가압중수로의 경우 계통별로 운전중의 pH가 달라 이들 내에 존재하는 탄소의 형태가 달라지는데 ^{14}C 의 생성에 가장 기여도가 큰 감속재 계통의 운전 pH는 5~6으로서 ^{14}C 핵종은 주로 이산화탄소($^{14}\text{CO}_2$)와 탄산($\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$)의 형태로 존재하고, 중탄산 이온($\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$)은 소량, 탄산 이온($^{14}\text{CO}_3^{2-}$)

은 존재하지 않는다. 감속재는 양·음이온 교환수지가 혼합된 수지층을 통과하면서 수지의 작용기인 H⁺이온과 OH⁻이온으로 전환되어 정화되고, 감속재의 pH는 약염기성을 띄는 혼상 수지탑을 통과하면서 pH 7 이상까지 상승하므로, 감속재 내 이산화탄소(¹⁴CO₂)와 탄산(H₂¹⁴CO₃)의 분율은 감소하고 중탄산 이온(H¹⁴CO₃⁻)의 분율은 높아져 음이온 교환수지에 의해 제거되는 비율은 증가한다. 또한 pH가 10~11로 운전되는 1차 열수송 계통에서 ¹⁴C 핵종은 중탄산 이온(H¹⁴CO₃⁻)이나 탄산 이온(¹⁴CO₃²⁻)의 형태로 존재하여 이들 계통내 탄소는 주로 정화계통에 설치된 음이온 교환수지에 의해 100% 제거되어 수지와 함께 저장된다. 그림 1에 나타냈듯이 생성된 전체 ¹⁴C의 약 1.5%만이 기체로 방출되며, 계통수 정화용 이온교환수지에 의해서 ¹⁴C의 약 95.5%가 제거된다[9].

나. 폐수지 발생 및 저장현황

월성 원전에서 폐수지는 ¹⁴C 핵종이 생성되는 감속재 및 냉각재, 사용후 핵연료 저장 계통 뿐만 아니라 차폐 냉각, 액체 폐기물 처리계통 등 총 9개의 계통에서 발생된다. 표 2는 월성 1발에서 사용 중인 계통별 이온교환수지 사용 현황을 나타내었는데 주로 사용되고 있는 수지는 Rohm & Hass 사에서 제조된 IRN-150 수지로서 열수송정화계통과 사용후핵연료저장 및 냉각계통의 이온교환탑 설계량 1,000L를 제외한 다른 계통은 200L의 설계량을 가지고 있다.

또한 월성 1호기 이들 계통에서 발생한 폐수지의 양은 1982년부터 2003년까지 약 239,486 L이며, 이는 월성 1호기에 설계되어 있는 전체 3개의 폐수지 저장 탱크 중 하나의 폐수지 탱크 용량인 200 m³을 넘는 양이며 이를 표 3에 나타내었다. 그 중 ¹⁴C과 직접 관련이 되는 감속재계통내에서 발생한 폐수지의 양은 21,411 L로서 전체 발생량의 약 8.94 %에 해당된다.

월성 1발 호기별 폐수지 저장탱크별로 저장되어 있는 폐수지의 발생량을 표 4 나타내었다. 월성 1호기 폐수지 저장탱크 #2는 설계 저장용량이 200 m³으로 2002년 6월말 폐수지 저장량 145 m³ (72.5%)로 포화되어 현재 사용이 불가능하여 폐수지 저장탱크 #1을 사용 중에 있다.

표 2. 월성 1,2호기 계통별 이온교환수지 사용 현황

호기	계 통	탈염기명	수지종류	설계량
1, 2호기	감속재정화계통	M/B	IRN-150(H-OH)	200 ℓ
	열수송정화계통	M/B	IRN-154(Li-OH) IRN-150(H-OH)	1000 ℓ
	차폐냉각계통	M/B	IRN-150(H-OH)	200 ℓ
	사용후핵연료 저장 및 냉각계통	M/B	IRN-150(H-OH)	1000 ℓ
	액체영역제어계통	M/B	IRN-150(H-OH)	200 ℓ
	핵연료교환계통	M/B	IRN-154(Li-OH)	200 ℓ
1 호기	냉각재중수세정계통	Filter	활성탄(A/C)	200 ℓ
		M/B	IRN-150(H-OH)	200 ℓ
		M/B	IRN-150(H-OH)	200 ℓ
		A/B	IRN-78(OH)	200 ℓ
	감속재중수세정계통	Filter	활성탄(A/C)	200 ℓ
		M/B	IRN-150(H-OH)	200 ℓ
		A/B	IRN-78(OH)	200 ℓ
		M/B	IRN-150(H-OH)	200 ℓ
1, 2호기	액체폐기물처리계통	C/B [M/B]	IRN-120h(H) [MB-20(H-OH)]	200 ℓ

표 3. 월성 1호기 각 계통에서 발생된 폐수지의 양(단위 : L)

년도	감속재	열수송	차폐냉각	핵연료 저장	액체영 역제어	핵연료 교환	액체 폐기물	중수세정계통	
								활성탄	수지
1986	2,178	1,990	990	1,188	198	396	-	-	1,584
1987	990	2,100	990	990	198	198	-	-	1,386
1988	1,386	2,970	1,980	594	198	198	-	-	1,584
1989	1,188	3,060	990	990	198	198	-	400	1,188
1990	1,782	3,239	1,990	396	198	198	-	500	1,972
1991	1,601	2,991	3,000	198	198	396	-	800	1,312
1992	396	1,535	2,000	0	198	0	-	800	3,715
1993	1,090	1,090	3,040	400	200	200	200	600	1,000
1994	1,200	3,040	1,000	200	0	200	2,200	1000	2,600
1995	1,000	1,050	1,000	400	200	1,784	2,800	200	1,400
1996	1,400	4,080	0	1,000	200	0	3,000	200	0
1997	800	1,000	200	2,000	400	200	2,105	800	1,400
1998	600	3,000	200	1,000	200	0	7,295	800	1,200
1999	1,000	2,000	1,000	200	200	200	14,210	200	2,600
2000	1,200	1,000	2,000	1,000	200	200	13,525	200	2,200
2001	1,600	2,000	200	2,000	200	200	7,350	1000	3,200
2002	1,000	2,000	-	2,000	200	-	1,615	1000	2,600
2003	1,000	1,000	200	-	-	200	-	800	2,500
합계	21,411(8.9%)	39,145(16%)	20,780(8.7%)	14,556	3,386	4,768	54,300	9,300	33,441
총합	239,486								

표 4. 월성 1발 폐수지 저장 탱크 저장율 현황

구 분		용량(m ³)	저장량(m ³)	저장율(%)	비고
1호기	탱크#1	200	72.4	36.2	사용중
	탱크#2	200	145	72.5	포화상태
	소계	400	217.5	54.4	
2호기	탱크#1	200	15.6	7.8	사용중
	탱크#2	200	30.8	15.4	
	소계	400	46.4	11.6	

다. 실험 재료 및 방법

실험 재료

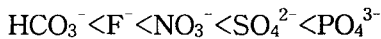
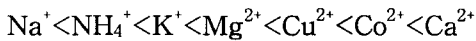
월성 원전에서 사용되고 있는 이온교환수지는 주로 상업적으로 대량 생산되는 유기 이온교환수지로서 강산성 양이온 교환수지로 Amberlite IRN 77을, 강염기성 음이온 교환수지로 IRN 78을 사용하고, 대부분 단독으로 사용되기보다는 양·음이온 교환수지가 혼합된 형태로 사용된다. 실제로

월성 1, 2호기의 감속제 및 냉각제 정화계통 등 여러 계통에서는 IRN 77 수지와 78 수지가 당량비 1 : 1로 혼합되어 있는 IRN 150 수지를 사용하고 있으며[10], 표 5에 이 수지의 물리·화학적 특성을 나타내었다.

실험에 사용된 수지는 IRN 150 으로서 초순수로 충분히 세척하여 밀봉 관리한 후 사용하였다. 사용한 시약은 모두 분석용 특급시약으로 ^{14}C 핵종을 모사하기 위해 NaHCO_3 를 사용하였으며 모의 핵종으로 CsCl , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 탈착 용액으로 NaNO_3 및 Na_3PO_4 를 사용하였다.

실험방법

IRN 150 수지의 탄소 흡착 성능을 조사하기 위해 상온에서 수지 0.5, 1, 2, 5, 10g과 0.005N NaHCO_3 용액 100ml를 24시간동안 회분식 반응 실험을 수행하였다. 또한 탈착 용액에 의한 HCO_3^- 이온의 탈착 가능성을 평가하기 위해, 동일 노르말 농도의 NaNO_3 , Na_3PO_4 용액 및 HCl , NaOH 용액을 탈착 용액으로 선정하였다. 문헌에 의하면 양이온과 음이온의 선택도는 각각 다음과 같다[11].



우선 0.005N $\text{NaHCO}_3 + \text{CsCl}$ 의 혼합 용액을 제조하여 IRN 150 수지 3g이 충전된 컬럼에 5ml/min의 유속으로 C_t/C_0 값이 1을 초과할 때까지 주입하였다. $\text{CsCl} + \text{NaHCO}_3$ 로 포화시킨 IRN 150 수지에 동일 노르말 농도의 탈착 용액(NaNO_3 , Na_3PO_4 용액 및 HCl , NaOH 용액)을 주입하여 시간에 따른 각 이온의 농도를 측정하였다. 그림 4에 중탄산(HCO_3^-)이온의 흡·탈착 실험 절차를 나타내었다. Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 등의 음이온은 Metrohm사의 IC(Ion Chromatography)를, Na^+ 이온 및 Co^{2+} , Cs^+ 등의 양이온은 Thermo사의 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)를 사용하여 분석하였다. 용액 내 HCO_3^- 이온의 농도는 Shimadzu사의 TOC(Total Organic Carbon) Analyzer를 사용하여 용액 내 탄소 농도를 측정 후 계산하였다.

표 5. Amberlite IRN 77 & IRN 78 이온교환 수지 특성

	IRN 77	IRN 78
Ionic form	H^+	OH^-
Degree of Cross-linking		6% DVB*
True density(wet)		1.1 g/cm ³
Void fraction		32.7 %
Particle size	0.4~1.2 mm	0.4~1.2 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	1.75 meq/ml	1.1 meq/ml

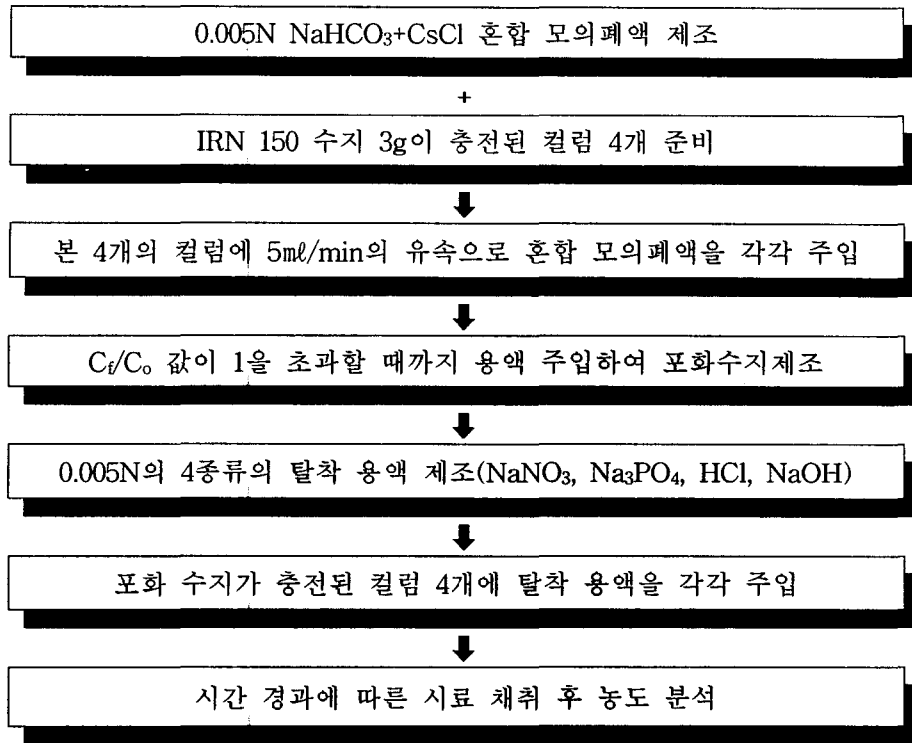


그림 4. 중탄산 이온 흡착 및 탈착 실험 절차

3. 결과 및 고찰

그림 5(a)에 IRN 150 수지의 질량 변화에 대한 탄소 제거율을, 그림 5(b)에 수지 단위 질량당 탄소 흡착량을 나타내었다. 탄소 제거율은 수지가 1g일 때 93%, 2g 이상일 경우 약 100% 값을 보였고 수지 단위 g당 최대 탄소 흡착량은 5.7mg/g으로 나타났다. ^{14}C 은 안정 원소인 ^{12}C 보다 존재비가 10^{-12} 정도 낮지만 수지 1g에 흡착된 5.7mg의 탄소를 ^{14}C 이라고 가정하고 방사능을 계산하면, 0.03 Ci(붕괴상수 λ 는 $3.8 \times 10^{-12}/\text{s}$)로서, 즉 IRN 150 수지 1g 당 0.03Ci의 ^{14}C 을 흡착·제거할 수 있다.

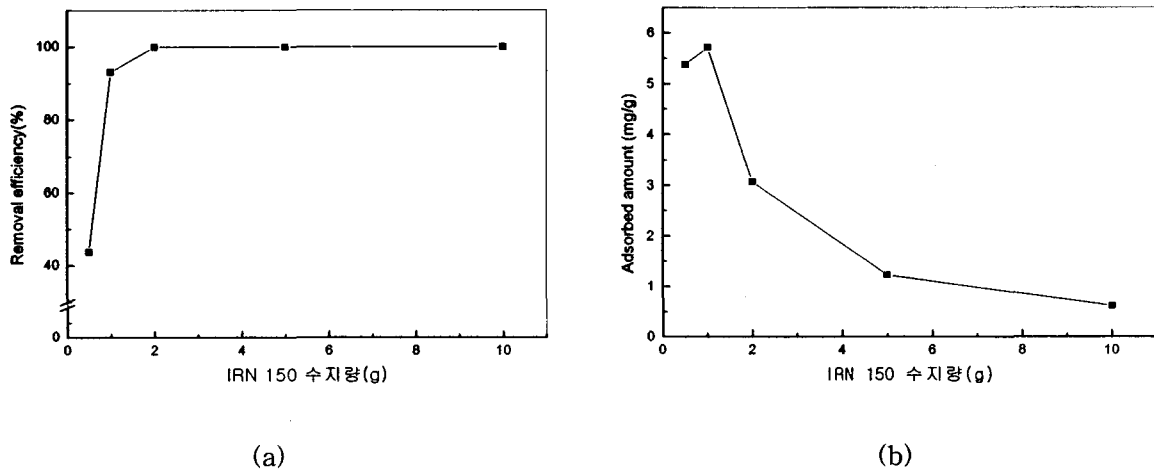


그림 5. 수지 단위 질량당 탄소 제거율(a) 및 수지 단위 질량당 탄소 흡착량(b)

그림 6에 HCO_3^- 이온과 NO_3^- (I), PO_4^{3-} (III) 이온의 흡착 과과 곡선을 나타내었다. 그림 6에 의하면 HCO_3^- 이온은 IRN 150 수지에 흡착되지 못하고 초기부터 유출되어 40분 이후에 C_t/C_0 값이 1을 초과하는 초과농도 현상을 보였다. 이는 수지상에 먼저 흡착된 HCO_3^- 이온을 NO_3^- 이온과 PO_4^{3-} 이온이 밀어내고 흡착하면서, 용액상의 HCO_3^- 이온과 수지에서 탈착된 HCO_3^- 이온이 더해져 과량이 유출되었기 때문으로 판단된다. PO_4^{3-} 이온의 경우 HCO_3^- 이온 및 NO_3^- 이온과 흡착 site를 경쟁하여 초기에 용액 내로 유출되다가 시간의 흐름에 따라 수지에 흡착된 HCO_3^- 이온 및 NO_3^- 이온을 탈착시키고 수지내에 흡착하는 것으로 나타났다. 그러므로 선택도는 문헌과 같이 HCO_3^- (I) < NO_3^- (I) < PO_4^{3-} (III) 순으로 나타나 탈착용액을 NaNO_3 및 Na_3PO_4 용액으로 선정하여 실험을 수행하였다.

이렇게 0.005N $\text{NaHCO}_3 + \text{CsCl}$ 용액으로 포화된 IRN 150 수지에, 동일 노르말농도의 탈착 용액을 주입하여 각 이온들의 탈착 거동을 평가하였다. 그림 7는 탈착 용액을 NaNO_3 로 사용하였을 때 각 이온들의 탈착 거동을 나타내었다. 그림 7 (a)에 의하면 탈착 용액으로 사용된 Na 이온의 지속적인 주입과 Cs 과의 site 경쟁에서 밀려 탈착된 Na 이온이 더해져 C_t/C_0 값이 1을 초과했고, Cs 이온의 경우는 Na 이온보다 선택도가 높기 때문에 탈착율이 크지 않은 것으로 나타났다.

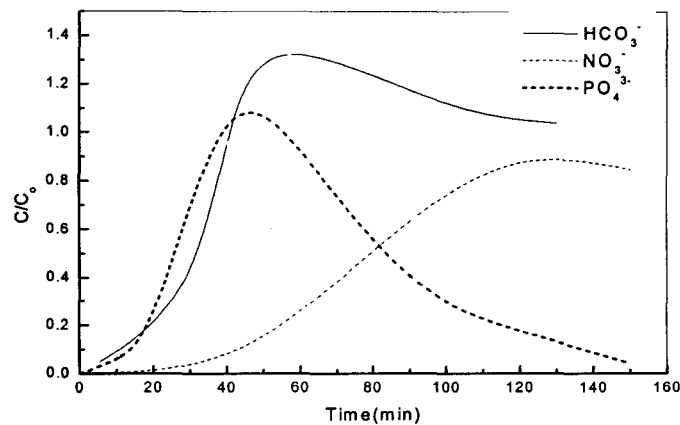


그림 6. HCO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 이온의 경쟁 흡착(바탕 양이온 : Na)

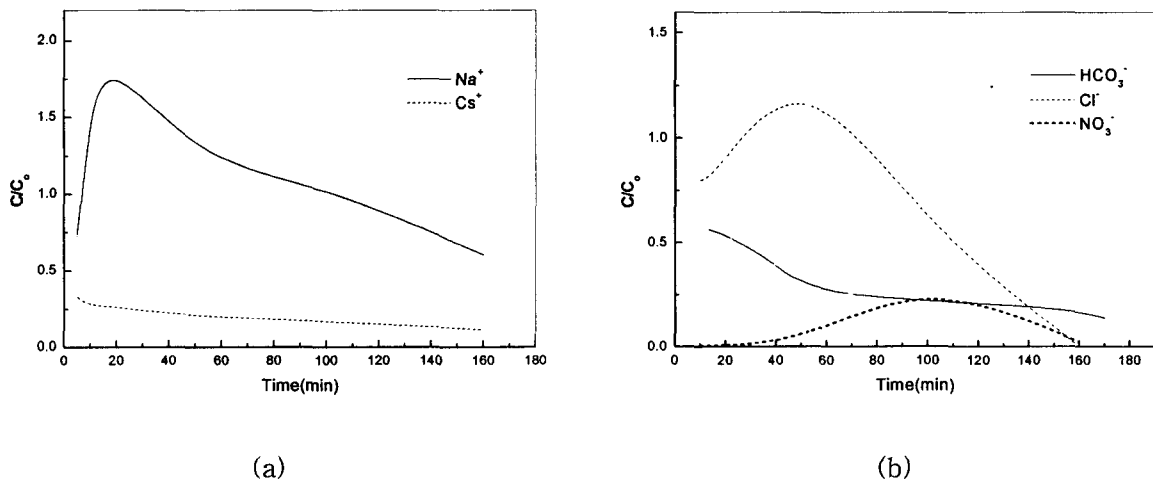
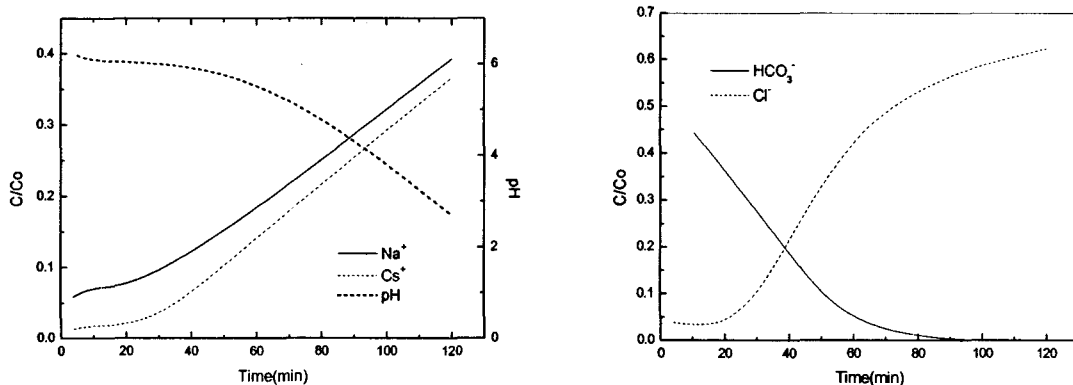


그림 7. NaNO_3 용액에 의한 2성분(Na-Cs) 양이온 탈착 및 2성분 음이온(HCO_3^- , Cl) 탈착

그림 8 (b)에 $\text{NaHCO}_3 + \text{CsCl}$ 로 포화된 수지에 NaNO_3 를 주입하였을 때 탈착되는 $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}$ 이온과 흡착되는 NO_3^- 이온을 함께 나타내었다. 주입되는 NO_3^- 에 의해 Cl 및 HCO_3^- 이온의 탈착 반응이 발생하였는데, HCO_3^- 이온은 느린 속도로 반응이 진행되었다. 수지에 흡착되는 NO_3^- 이온은 100분 경과시 용액중으로 유출되다가 시간이 흐름에 따라 $\text{Cl} - \text{HCO}_3^-$ 이온을 탈착시키면서 수지상에 흡착되는 것으로 나타났다. 이 경향은 Na_3PO_4 를 탈착 용액으로 사용하여 각 이온을 분리한 결과와도 동일했다. 그러므로 NaNO_3 및 Na_3PO_4 용액을 탈착 용액으로 사용할 경우 Co , Cs 등의 양이온 핵종이 떨어져 용액으로 ^{14}C 과 함께 유출되는 양은 많지 않을 것으로 판단되어 HCO_3^- 이온의 탈착 용액에 적합할 것으로 생각된다. 그러나 문헌에 HCO_3^- 이온보다 선택성이 크다고 기술된 Cl 이온의 탈착이 더 크게 나타났기 때문에 이에 대한 보완 실험 및 적절한 방안이 요구된다.

그림 8에 강산인 HCl 을 탈착 용액으로 사용했을 때 각 이온의 탈착 거동을 나타내었다.



(a) 2성분 양이온($\text{Na} - \text{Cs}$) 탈착 및 pH 변화

(b) 2성분 음이온($\text{HCO}_3 - \text{Cl}$) 탈착

Fig. 8. HCl 에 의한 각 이온 탈착

그림 8 (a)에 의하면 Na 및 Cs 이온은 산이 주입됨에 따라 탈착율이 점점 증가하여, 탈착 용액을 NaNO_3 나 Na_3PO_4 로 사용했을 경우와는 다르게 Cs 이온이 Na 이온과 비슷한 탈착율을 나타내었다. 그러므로 강산을 탈착 용액으로 사용한다면 폐수지로부터 탈착되어 용액 내로 유출된 Cs 과 Co 핵종 등을 따로 처리하는 추가 공정이 필요할 것으로 판단된다. 산이 주입됨에 따라 pH는 초기 7에서 3 이하로 감소하였는데 이 역시 발전소 계통 부식 등의 문제가 발생할 수 있어 추가 처리 공정이 필요하다. HCO_3^- 이온의 경우 용액내 유출되는 농도가 감소하였으며 Cl 이온은 HCl 주입 때문에 농도가 증가했다. NaOH 를 탈착액으로 사용하여 HCO_3^- 이온을 분리한 결과는 산에 의한 탈착 결과와 마찬가지로 나타났는데, Cs 이온은 Na 이온의 탈착율과 비슷한 값을 보였으며 pH는 초기 8에서 12 정도로 증가하였다. Cs 이온이나 Na 이온은 pH 12까지 자유 이온으로 존재하기 때문에 pH가 증가함에 따른 수산화물 형태로의 침전은 고려하지 않아도 되나 Co 이온이 존재한다면 고농도에서는 pH 6 이상에서도 침전되기 때문에 NaOH 를 탈착 용액으로 사용하는 것을 제고할 필요가 있다. 또한 탈착 용액을 HCl 로 사용하였을 경우와 마찬가지로 용액 내로 유출된 HCO_3^- 이온 및 Co , Cs 이온의 추가 공정이 요구되며, 기본적으로 탈착 용액을 사용하여 폐수지로부터 ^{14}C 핵종을 추출하는 경우 발전소 액체 폐기물 발생량이 급격히 증가할 것으로 예상되기 때문에 이에 대한 대책 역시 필요하다.

4. 결 론

IRN 150 수지에 대한 탄소화합물의 흡·탈착 특성을 살펴보기 위해 원전에서 실제 사용되는 H⁺/OH⁻ 혼합형 이온교환수지인 IRN 150 수지에 대해 HCO₃⁻ 이온의 흡착 거동을 알아보았다. 또한 HCO₃⁻ 이온이 흡착되어 있는 폐수지로부터 HCO₃⁻ 이온을 탈착시키기 위해 NaNO₃ 및 Na₃PO₄의 탈착용액을 주입하여 양·음이온의 탈착 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Na⁺ 이온에 의한 Co²⁺ 및 Cs⁺ 이온의 탈착은 발생하지 않았다.
- 2) HCO₃⁻ 이온보다 선택도가 큰 음이온 NO₃⁻ 및 PO₄³⁻ 이온을 사용하였을 때 HCO₃⁻ 이온의 탈착은 잘 일어났으나 Cl⁻ 이온 역시 탈착되었다.

현재 월성 원전은 IRN 78이라는 음이온 교환수지에 의해 이온화된 탄소화합물을 제거하고 있는데 그림 4에서도 나타났듯이 HCO₃⁻ 이온은 수지에 선택성이 낮기 때문에 다른 음이온이 존재한다면 이온교환수지로 제거가 불가능할 것으로 생각된다. 같은 맥락으로 이온교환수지 내 흡착되어 있는 탄소 화합물을 제거할 경우, Na₃PO₄에 의한 분리방법이 적당할 것으로 판단된다. 그러나 탈착용액을 사용하여 폐수지로부터 중탄산 이온을 제거할 경우, 액체 폐기물 발생량이 급증할 것으로 예상되므로 신중한 접근이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 주관하는 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. NCRP, "C-14 in the Environment", NCRP Report No. 81, 1985.
2. G. R. Doshi and T. M. Krishnamoorthy, Bull. Rad. Prot. 15(2), 1992
3. 중·저준위 방사성폐기물 친층처분시설 개념설계 종합보고서(부록), 한국전력공사, 9-14 (2000)
4. Silica-based 무기이온교환수지를 이용한 방사성폐액 처리 공정 개발, 한수원(주) 원자력환경기술원 (2002)
5. Anderson, E. C., Libby, W.F., Weihouse, S., Reid, A. F., Kirshenbaum, A. D. and Grosse, A. V., Natural radiocarbon from cosmic radiation, Physic. Rev., 72, 931-936 (1954).
6. G. L. Haag, Application of the CO₂ - Ba(OH)₂ Gas-Solid Reaction for the Treatment of Dilute CO₂-Bearing Gas Streams, PhD thesis(University of Tennessee, Knoxville, TN), also published as ORNL-5887, Oak Ridge National Laboratory (1982)
7. ICRP-14, The management of 14C in Canada Nuclear Facilities., Advisory Committee on Radiological Protection (1995)
8. S. R. Peterson, P. A. Davis, R. R. Rao, Modeling Doses from Tritium and ¹⁴C in the Environment, RC-1951, Atomic Energy of Canada Limited(AECL) (1997)
9. 이범순, 강덕원, 성기방, 김연희, 중수로 운전중 발생하는 C-14방출 감시기술개발, 한국전력공사 전력연구원, 11-14, (1998)
10. Ion Exchange, Friedrich Helfferich, McGraw-Hill Book Company, 151-180
11. In H. Rhee, "Binary and Ternary cation exchanges : the effect of electrolyte anions on selectivity and adsorption capacity", J of KSEE, 4(3), 195-206, 1999.