

우라늄 변환시설에서 발생한 우라늄함유 슬러지의 방사성 특성

**Radiological Properties of Uranium Sludges  
Generated from the Uranium Conversion Plant**

황두성, 박진호, 이규일, 황성태, 정기정

한국원자력연구소

**요 약**

본 연구는 우라늄 변환시설 내 lagoon 슬러지의 방사성 특성을 조사하였다. Lagoon의 슬러지 각층에 대하여 U, Th-242 및 Ra-226의 함량을 측정하였고, 슬러지 처리 공정의 선택 시 필요한 열분해특성, 여과특성 및 용해/여과 특성 조사를 위한 각 시료에서의 U, Th 및 Ra-226을 분석을 하였다. Lagoon 1에서는 U, Th 및 Ra-226의 함량이 높았으나 lagoon 2의 경우 Ca(OH)<sub>2</sub> 침전 공정에서 거의 제거되어 이의 함량이 높지 않았다. 열분해과정에서는 이들 원소는 가스로 배출되지 않고 잔류물에 모두 남아있었다. 그러나 여과 및 용해/여과 과정에서는 처리 후 여액에 미량 함유되어 이의 처리가 필요함을 확인할 수 있었다.

**Abstract**

This study investigated the radiological properties of lagoon sludges generated from uranium conversion plant. Uranium, thorium-242, and radium-226 contents were analyzed in the samples of each layer. Also, these were analyzed in each sample for investigating characteristics of thermal decomposition, filtration, and dissolution/filtration, which require to choose the treatment process of sludge. These were high in lagoon 1 but low in lagoon 2 because of removing them by calcium hydroxide. These were not exhausted and remained in residues in the thermal decomposition. However, in the filtration and dissolution/filtration, a small amount of the elements remained in filtrate and should be treated.

**1. 서 론**

우라늄 변환시설은 중수로(heavy water reactor)용 UO<sub>2</sub> 분말 제조시설로서 1982년 준공하였으며, 생산규모는 100톤-UO<sub>2</sub>/년으로서 준공 이후 UO<sub>2</sub> 분말 약 320톤을 생산하여 월성발전소에 공급하였다. 본 시설을 운영함으로써 경수로용 AUC/UO<sub>2</sub> 분말 제조기술을 확립하게 되어 한전원자력연료(주)에 200톤-UO<sub>2</sub>/년 규모의 상용공장을 건설함으로써 경수로용 우라늄 분말 국산화에 성공하였다[1]. 이에 따라 본 변환시설은 본래의 목적인 핵연료 국산화 기술을 완전 이룩하여 소기의 목적을 달성하였으며 pilot 규모인 년 100톤으로서의 지속적인 핵연료 생산시설로서 경제성에 미달하여 1993년 4월 본 시설을 휴지신고 완료하였다. 본 시설은 화학공장으로서 건설된 지 20년이 경과하여 설치된 대부분의 장치들이 노후한 상태이며, 화학처리공정의 특성상 부식이 매우 심한 설비임에도 불구하고 현재까지 방치되어 방사성 오염물질의 누출 위험이 항시 존재하고 있다.

특히, Lagoon에는 약 250 m<sup>3</sup> 정도의 우라늄 함유 슬러지가 저장되어 있으며, 콘크리트 바닥에는 누출 방지를 위하여 고무로 라이닝이 되어 있으나, 이 라이닝도 오랜 기간이 경과하면 고화되

어 제 기능을 상실하게 되므로 문제가 발생할 요지가 많다. 이외에도 계속 휴지상태로 방치해 둘 경우 시설관리 및 기기 유지/보존을 위하여 구성되어 있는 관리자에 대한 방사선 피폭가능성이 발생하게 되어 관리자에 대한 건강 및 안전을 유지하고 환경오염으로부터 방호하기 위한 노력을 계속 해야만 한다. 또한 운영관리를 위하여 구성되어 있는 주관 부서 관리자, 방사선 안전관리요원 및 필요시 유지/보수를 지원하는 지원부서 관리자 등 많은 인력이 시설 유지를 위하여 낭비되고 있다. 따라서 2001년도부터 제염 해체를 통한 변환시설 환경복원사업을 시작하게 되었다.

이 해체과정에서 변환 공정의 운전 중 발생하고 lagoon에 저장되어 있는 변환 슬러지의 처리는 매우 중요한 업무중의 하나이다. 이 처리공정의 목표와 조건은 슬러지의 부피를 감소시켜 해체비용의 절감은 물론 우라늄을 포함하는 모든 성분을 최종 처분 또는 고체화 처리할 수 있는 화학적 형태로 전환시키는 것이다. Lagoon에 저장중인 슬러지는 여러 가지 단위공정에서 발생한 폐액의 혼합물뿐만 아니라 공장 가동 초기의 누출로 인한 시설 제염 폐액 및 조업실폐로 인하여 발생한 여러 가지 폐액 등으로 인하여 매우 복잡한 조성으로 이루어져 있다. 슬러지는 두 개의 lagoon에 저장되어 있으며, 현재 수분이 거의 모두 증발하고 그 주성분이  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  및  $\text{CaCO}_3$ 로 구성되어있는 우라늄 함유 폐액이다[2].

본 연구에서는 lagoon에 저장 중인 슬러지의 처리를 위하여 우라늄 함유 슬러지의 방사성 특성을 다음과 같이 조사하였다. 슬러지 내에 방사성 물질의 종류와 양을 측정하는 것은 처리 과정의 선택에 매우 중요한 일이라 하겠다. 그러나 변환 공정에서 사용한 핵연료 물질은 천연 우라늄만으로서 다른 종류의 핵연료 물질을 사용하지 않았기 때문에 중요한 방사성 핵종은 우라늄과 토륨 그리고 그들의 붕괴 생성물뿐이다. 천연 우라늄의 동위원소는 234, 235 및 238이 0.0056%, 0.7205 및 99.274 %로서  $^{234}\text{U}$ 와  $^{238}\text{U}$ 의 존재비는 반감기의 비율과 동일하며 이는 그림 1과 같이[3]  $^{234}\text{U}$ 는  $^{238}\text{U}$ 의 붕괴생성물로서 모핵종과 영속 평형을 이루고 있기 때문이다. 그림 1의 붕괴 과정(decay series)에 있는 동위원소들의 반감기는 표 1과 같다. 방사선 안전의 관점에서 볼 때 위험한 붕괴 생성물로서는 비교적 긴 반감기를 가지는 알파 방출체인 Th-234와 Ra-226이라고 할 수 있다. 특히 Ra-226의 자핵종은 Rn-222은 불활성 가스로서 대개는 가스로 존재하기 때문에 확산성이 커서 피폭이 폭 넓게 일어나며 또 Po-210은 화학적 독성이 매우 강한 알파 방출체이다. 우라늄 광산이나 변환의 우라늄 폐기물에서의 방사선 위험은 우라늄 자체보다는 이들 때문에 일어나는 방사선 위험과 화학적 독성 때문이다. 우라늄 동위원소의 비는 변환, 핵연료제조 등과 같은 화학적 물리적 작업에서는 변화하지 않기 때문에 우라늄의 각 동위원소의 비를 측정할 필요는 없다. 그러나 AUC 변환 공정에서는 토륨은 TBP를 이용한 정제 공정에서는 우라늄과 함께 추출되어 정제된 UNH 용액으로 우라늄과 함께 이동하지만 AUC 침전 공정에서 우라늄과 분리되어 모액에 남아 있기 때문에 천연 Th는 별도로 분석하여야 하며,  $^{238}\text{U}$  붕괴 생성물인 Th-234를 비롯 짧은 반감기이어서 함량은 많지 않을 것으로 예상되지만 분리되어 AUC 침전 모액에 남아 있을 수 있다. 또 U-238의 붕괴 생성물인 Ra-226은 용매추출 과정에서 우라늄과 분리되어 raffinate쪽으로 이동하게 된다. 따라서 Th와 Ra는 별도로 분석하여 슬러지 전체 방사선량을 측정하여야 한다. U-238 및 U-235의 specific activity는 각각  $0.36\text{Ci/Mg-}^{238}\text{U}$  및  $2.16\text{Ci/Mg-}^{235}\text{U}$ 이지만 천연 우라늄 내 존재비를 고려하면  $0.33\text{Ci/Mg-U}$  및  $0.015\text{Ci/Mg-U}$  가 되어 U-238의 방사능이 U-235의 22 배가되며 또 U-235의 경우 붕괴 생성물도 고려할 필요가 없어 천연 우라늄 또는 그의 처리 tail에서의 방사선량을 측정하는 경우, U-235는 별도로 고려하지 않아도 된다[4].

## 2. 실험

Lagoon의 슬러지 각층에 대하여 우라늄, Th-232 및 Ra-226의 함량을 측정하였다. 이러한 U, Th 및 Ra-226의 분석은 슬러지 처리 공정의 선택을 위하여 사용할 수 있는 기초 자료를 만들기 위한 특성 분석 즉 열분해특성, 여과특성 및 용해/여과 특성 조사를 위한 각 시료에서 이루어 졌다. 열분해 과정에서는 잔류

물에서 U, Th 및 Ra를 분석하였고, 여과 과정에서 생성된 여액과 filter cake에서의 우라늄, 토륨 및 Ra의 분포를 측정하였다. 또한 물에 의한 용해/여과과정에서의 감소율과 여액에서의 우라늄, Ra의 함량을 측정하였다. 분석 방법으로서 우라늄은 화학분석과 NAA(Neutron Activation Analysis)의 두 개를 모두 수행하여 상호 비교하였으며 Th는 NAA로 Ra-226은 단순히 MCA에 의한 감마선량의 측정으로 수행하였다. Ra-226을 MCA로 분석하기 위하여 사용한 감마 peak의 에너지는 186.11 KeV로서 이는 U-235의 185.74 Kev와 겹치기 때문에 U-235의 감마선을 보정해주어야 한다.

### 3. 결과 및 토의

Lagoon의 슬러지 각층에 대하여 우라늄, Th-242 및 Ra-226의 함량을 측정하였으며 그 결과는 표 2에 나타내었다. 우라늄의 경우 NAA로 분석한 것이 약간 높게 분석되었으나 일반적으로 화학분석 결과와 일치하고 있다. 우라늄은 POND-1의 바닥층에 축적되어 있어 약 2 wt%에 이르고 있으며 다른 슬러지 층에서는 함량이 높지 않다. 특히 각 pond의 중간층 슬러지에서는 우라늄의 함량이 매우 다양하게 분석되었는데 이는 중간층 슬러지 자체에 우라늄이 함유되어 있는 것이 아니라 바닥층의 우라늄을 많이 함유한 입자의 오염에 의하여 중간층 슬러지에 우라늄 함량이 높아지기 때문이라고 할 수 있다. Th나 Ra-226의 경우 예상하는 것과 같이 우라늄의 함량이 높은 경우에만 분석되었으며 다른 부분에서는 분석할 수 있는 한계치 이하이었다. 다만 POND-1의 중간층의 경우 Th에 의한 감마선이 검출되기는 하지만 ppm 단위로서의 의미는 크지 않다.

이러한 U, Th 및 Ra-226의 분석은 위에서 설명한 슬러지 처리 공정의 선택을 위하여 사용할 수 있는 기초 자료를 만들기 위한 특성 분석 즉 열분해특성, 여과특성 및 용해/여과 특성 조사를 위한 각 시료에서 이루어 졌다. 이는 이 분석자료를 통하여 방사선의 원인이 되는 위의 원소들이 각 과정에서 어떻게 작용하는가를 간접적으로 예측할 수 있기 때문이다. 열분해 과정에서는 잔류물에서 U, Th 및 Ra를 분석하였으며 결과를 표 3에 나타내었다. 각 분석 항목(U, Th, Ra)의 R-행에는 직접 분석된 값을 수록하였으며 잔류물의 양을 고려하여 열분해하기 전 원래 슬러지에서의 함량도 계산하여 O-행에 수록하였다. 우라늄 함량의 O-행의 결과를 보면 P2-M의 경우를 제외하고는 대개 일치하고 있음을 보여 준다. 토륨은 표 2에서 보는 것과 같이 바닥층의 deposit를 제외하고는 분석되지 않았으며 이는 열분해하여 시료를 농축시킨 효과를 얻어 분석하여도 바닥층 이외는 분석되지 않았다. Ra-226은 열분해 잔류물에서는 대부분 검출되었으며 이는 앞의 표 2와는 다른 현상을 보인다. 그러나 이를 원래의 슬러지로 계산하면 2 Bq/g이하가 되며 이는 측정하기가 용이하지 않아 원 슬러지에서는 분석되지 않은 것으로 보인다. 그러나 바닥층에서는 열분해 잔류물에서 계산된 값과 원래의 슬러지에서의 값이 잘 일치한다. 이상의 설명과 같이 열처리하는 동안 가스로 분해된 양만큼 슬러지의 무게가 감소하였으며 우라늄을 비롯한 주요 방사성 원소의 농도가 무게 감소에 비례하여 농축되었다. 이는 열분해 처리 동안 이들 원소는 가스로 변하지 않고 그대로 잔류물에 남아 있다는 것을 의미하며 실제로 muffle furnace 상부에 응축된 흰 고체에서는 Ra도 우라늄도 검출되지 않았다.

여과 과정에서 생성된 여액과 filter cake에서의 우라늄, 토륨 및 Ra의 분포를 측정하였으며 결과는 표 4와 같다. 여기에서 각 시험에 사용된 시료는 각 층의 슬러지를 혼합하여 만든 시료이다. 표 4도 각 분석 항목에는 F, C, O column으로 구분되어 있으며 F는 filtrate, C는 filter cake 그리고 O는 원래의 슬러지에 대하여 각 층의 분배 비율을 이용하여 계산된 값이다. 이 표에서 보는 것과 같이 여액에는 U, Th 및 Ra의 함량이 filter cake에 비하여 매우 적어 여과만으로도 이들의 분배가 어느 정도 가능할 것으로 보인다. 그러나 여액에서의 방사선 농도로 보아서는 그대로 일반 폐기물로 처리할 수 없으며 여액은 다시 처리하여야 할 것으로 생각된다. 분배된 두 가지(여액과 filter cake) 부분으로부터 원래 슬러지의 원소 농도를 구할 수 있으며 이는 세 개씩 동일하여야 하는 바 대개 잘 일치하고 있으며 표 21로부터 구한 예측치인 우라늄 농도 1.48 wt%(POND-1)/96.5 ppm(POND-2) 및 Ra-226 방사선 농도 83.9(POND-1)/2.8 Bq/g(POND-2)와 잘 일치하고 있다.

슬러지를 물로 희석하여 이를 여과한 경우 무게 감소율과 여액에서의 우라늄, Ra의 함량을 측정하였으며 결과를 표 5에 나타내었다. 우라늄의 경우에는 물로 희석하여도 많은 양이 용해되지 않아 후에 용액에서의 우라늄 제거 공정의 효율로 보아 희석비는 큰 문제가 되지 않는다. 그러나 감량율을 보면 대체적으로 역 S자 형태의 그래프가 예상되어 500%이상인 경우 감량율을 크게 증대시킬 수 없으나 처리하여야 하는 용액의 무게가 증가하며 200% 미만인 경우 감량율이 만족스럽지 못하다. 따라서 200과 500% 사이에 적절한 희석율이 있을 것으로 보이며 이는 다시 정확한 실험을 통하여 구하여야 할 것이다. 또 Ra-226의 경우 200 % 희석비까지는 꾸준히 증가한 것으로 그 이후에는 희석비의 증가로 인하여 검출되지 않아 그 이상의 희석비에서는 더 용출이 되지 않을 것으로 예상되나 계속시 시료의 양을 늘려 최적의 희석비까지 용출되는 정도를 측정하여야 할 것이다.

### 감사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다.

### 참고문헌

1. 황성태 등, “중수로용 고밀도 핵연료 제조”, KAERI/RR-1056/91 (1991).
2. J.H. Park, et al. “Characterization of Lagoon Sludge for Decommissioning”, The 2nd KOREA-CHINA Radioactive Waste Workshop, Daejeon, Korea (2001).
3. G. R. Choppin and Jan Rydberg, “Nuclear Chemistry, Theory and Application”, Pergamon Press, Oxford (1980).
4. 이건재, 신영준, “핵화학 공학”, 한국원자력학회 (1989).

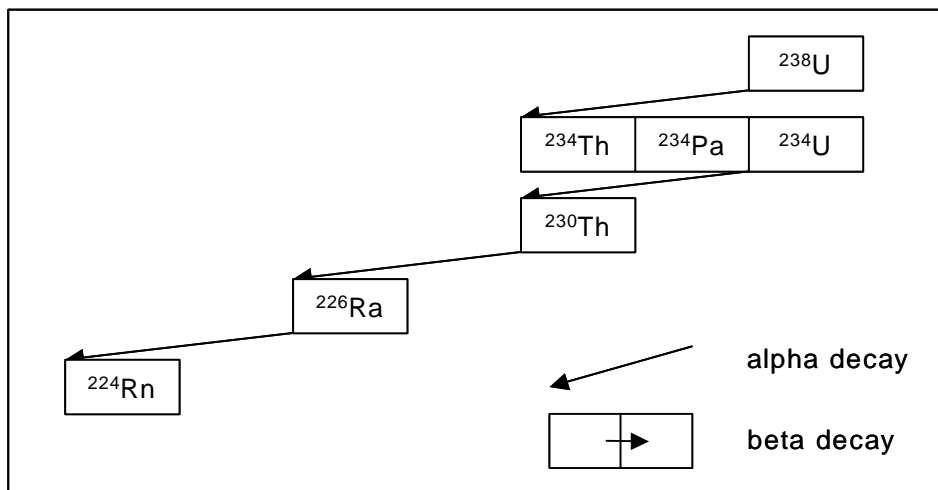


Fig. 1. Radioactive decay series of U-238

Table 1. Half life of the nuclides in U-238 decay series

Nuclide	half life	specific acitivity Bq/g
U-238	$4.47 \times 10^9$ y	$1.332 \times 10^4$
Th-234	24.3 d	
Pa-234	6.7 hr	
U-234	$2.44 \times 10^5$ y	$2.482 \times 10^8$
Th-230	$7.7 \times 10^4$ y	$8.001 \times 10^8$
Ra-226	1620 y	$3.87 \times 10^{10}$
Rn-226	3.824 d	

Table 2. U, Th and Ra-226 content in lagoon sludges

	Pond1-upper (P1-U)	Pond1-middle (P1-M)	Pond1-bottom (P1-B)	Pond2-upper (P2-U)	Pond2-middle (P2-M)	Pond2-bottom (P2-B)
U, ppm	8.5	202	13000	< 0.5	25	273
	9.0		16000	<0.5		237
	10	566	20300	5	8	305
Th, ppm	ND	Tr	42	ND	ND	18
Ra-226, Bq/g	ND	ND	163	ND	ND	8

Table 3. U, Th and Ra-226 content in the residues of thermal decomposition

		P1-U	P1-M	P1-B	P2-U	P2-M	P2-B
U ppm	R	70	4610	132000	62	55	890
	O	6.3	511.2	23390	4.1	1.1	231
Th ppm	R	ND	ND	120	ND	ND	21
	O	ND	ND	22	ND	ND	5.5
Ra Bq/g	R	21	27	970	6	ND	34
	O	1.06	1.98	132	0.2	ND	6.77

Table 4. U, Th and Ra Content in filtrates and filter cakes of lagoon sludge

Exp	U, ppm			Th, ppm			Ra, Bq/g		
	F	C	O	F	C	O	F	C	O
Pond 1 90 °C	60	32320	15157	ND	73	34	2.3	130	62
Pond 1 110 °C	59	42400	13781	ND	166	54	6.0	131.8	46.8
Pond 1 water	59	38760	16781	ND	49	21	4.9	113	51.6
Pond 2 90 °C	17	378	87.9	ND	12	2.5	0.0	14	2.7
Pond 2 110 °C	22	155	48.8	ND	ND	ND	0.0	9.6	1.9
Pond 2 water	38	1013	130.9	ND	32	3	3.8	17.6	5.1

Table 5. Weight reduction and U, Ra content in the filtrate after dilution of sludge

물첨가량 %	0	13.83	189.2	200	500	800
감량율(수분포함) wt%	53.2	56.8	59.5	61.7	77.8	82.8 <sup>+</sup>
여과액 U 함량 ppm	59	60	60	60	68	122
여과액 Ra 함량 Bq/g	2.3	4.9	9.4	9.0	ND	ND