

2004 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

원전 발생 방사성폐기물 내 핵종 분석을 위한 화학분해
Chemical Dissolution of Radioactive Wastes Generated from
Radwastes Generated from Nuclear Power Plant

이정진, 표형열, 지광용

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

임석남

한국수력원자력 (주)

서울특별시 강남구 삼성동 167

전종선

엑트 (주)

대전광역시 대덕구 신일동 1688-5

요 약

원전에서 발생하는 방사성폐기물 중 방사능 계측기로 직접 측정이 불가능한 방사성 핵종의 농도를 측정하기 위한 화학적 분해 방법을 모색하였다. 이를 위하여 closed-vessel microwave digestion system을 설치하였으며, 액체 방사성폐기물의 처리에 사용되는 이온교환수지, 활성탄 및 제올라이트를 산의 조성, 산분해 온도와 시간 및 microwave의 출력 등을 변화시켜 분해하였다. 또한, 이온교환 수지 등 3종의 물질에 의해 포집된 방사성 핵종의 농도를 정확히 분석하기 위해 ICP-AES와 AAS를 이용하여 방사성폐기물 처리에

사용되는 미사용 시료의 성분 원소를 확인하였다.

Abstract

A chemical decomposition method to measure the concentration of radionuclides among radwastes from nuclear power plant is examined since it directly cannot be measured by radioactive detector. For this method, a closed-vessel microwave digestion system is installed, ion exchange resin, active charcoal, zeolite for the treatment of liquid radwastes are dissolve respectively with the application of various acid composition, temperature and time of decomposition, and the power of microwave digestion system. And in order to determine the concentration of radionuclide captured by above-mentioned 3 materials, the elements of non-radioactive sample used in the process of treating radwastes are studied with ICP-AES and AAS.

1. 서론

방사성폐기물은 원자력 발전의 핵원료인 농축 ^{235}U 로부터 발전에너지를 생성하는 핵연료 주기의 모든 단계에서 발생되며, 원전 운용 과정에서 핵연료 주위에 있는 냉각재 계통으로 방출되는 중·저준위 방사성 물질을 제거하여 발생하는 액체 방사성폐기물의 부피를 줄이고 최종적으로 방사성폐기물의 처분 비용을 절감하기 위해 일반적으로 이온교환수지, 활성탄 및 제올라이트 등이 사용되고 있다.¹

액체 방사성폐기물의 처리에 사용되는 흡착제 내에 포집된 핵종의 화학적, 방사화학적 분석을 통해 원전에서 발생하는 실제 방사성폐기물에 포함된 핵종의 종류와 농도를 예측할 수 있으며, 이를 위해서는 방사성폐기물의 처리에 사용되는 물질들의 유기물(organic fraction)과 무기물(inorganic fraction)을 동시에 완벽하게 분해하는 화학적 파괴 방법이 요구된다.² 회화법, 혼산 침출법, 알칼리 용융법 등을 이용한 시료의 전처리는 분해 과정에 소요되는 시간이 길며, 분석하고자 하는 성분 원소의 손실을 유발하고 전처리 과정에서 시료를 오염시키게 된다.³ 시료의 전처리 방법을 선택하기 위해서는 중요한 여러 가지 요소 즉, 1) 분석 대상 원소의 회수율 2) 소요되는 시간 3) 시료와 산의 양 4) 분해된 시료의 균일성 등을 고려하여야 한다.⁴⁻⁶ 최근에는 이러한 조건을 만족하는 밀폐형 가압 용

기와 열원으로서 극초단파를 이용하는 microwave digestion system법에 의한 시료의 분해가 많이 보고되고 있다.⁷⁻⁹

본 연구에서는, 원전에서 발생하는 방사성폐기물의 처리에 사용되는 이온교환수지, 제올라이트 및 활성탄 내에 포함된 핵종의 종류와 농도를 분석하기 전에 미사용 시료의 적합한 분해 방법을 선정하기 위한 실험결과를 검토하였다. 시료의 분해에는 microwave digestion system법을 사용하였으며, 혼합산의 비율 및 분해 시간과 온도 등의 변화에 따른 용액의 상태를 비교하고 각 시료에 대한 최적의 분해 방법을 선정하였다. 또한, 방사성 시료 내에 포함된 원소의 함량을 정확하게 파악하는데 참고 자료로 사용하기 위해 분해된 비방사성 시료의 성분 원소를 ICP-AES와 AA를 이용하여 분석하였다.

2. 실험

2. 1 시약 및 재료

액체 방사성폐기물의 처리에 사용되는 이온교환수지(음이온, 양이온, 혼합), 제올라이트 및 활성탄은 현재 원자력 환경 기술원(NETEC)을 통하여 원전에서의 것과 동일한 미사용한 것을 제공받았다. 시료 대상 3종은 모두 비방사성 시료이며, 110 °C에서 건조시켜 실온에 보관하면서 본 전처리 실험에 사용하였다. 시료의 전처리에 사용한 산용액은 모두 분석용으로 HNO₃ (Fisher, 70 %), H₂O₂ (Merck, 30 %), HCl (Dongyang, 37 %) 및 HF (Merck, 48 %)를 사용하였다. 분해된 시료의 최종 수용액을 25 ml 용량으로 한 다음 Whatman No. 42 여과지를 이용하여 필터하였다.

2. 2 기 기

각 시료의 산분해에는 closed-vessel microwave digestion system (Milestone Model Ethos Plus, Italy)를 이용하였다. 산분해 하는 동안 계속적으로 반응 상태를 확인하고 조절하기 위하여 온도 센서를 작동시켰다. 최적의 시료 분해 조건으로부터 얻어진 각각의 수용액 내의 성분원소 분석은 ICP-AES (Multi channel, JOBIN YVON Model JY 50 P, France)와 AAS (Perkin Elmer Model 3100, USA)를 이용하였다.

2. 3 실험 방법

비방사성 시료 3종을 0.05 g 또는 0.1 g을 정밀히 취하여 산의 종류와 양, 산분해 시간과 온도 등을 조절하여 분해하였으며, 용액화 된 시료의 상태 및 맑기 등을 고려하여 각각의 시료에 대한 적합한 분해 방법을 선정하였다. 각각의 산분해 방법으로 시료를 분해한 다음 산분해 용기를 실온까지 식히고, 후드 안에서 조심스럽게 산분해 용기의 뚜껑을 열었으며, 증류수를 이용하여 분해된 시료의 최종 부피를 25 ml 용량으로 하였다. 이 용액을 원심분리 하였으며 여과지를 이용하여 필터하고 ICP-AES와 AA를 이용하여 성분 원소 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 활성탄

0.05 g의 활성탄을 산분해 용기에 넣고, 180 °C(5-10 min)에서 대부분의 유기물을 산화시키는 HNO₃ 12 ml과 HNO₃보다 강력한 산화제인 H₂O₂ 1 ml를 첨가하였다. 활성탄과 산의 반응에 의해 NO_x 가스가 발생하는 약 30 분 동안 실온에 방치하고 microwave digestion system을 이용하여 산분해하였으며, 최종 용액의 상태를 원심 분리와 필터를 거친 후 육안으로 확인하였다. 그 결과, 용액은 맑았으나 대부분의 활성탄 입자들이 분해되지 않고 남아 있었음을 확인할 수 있었다. 이는 활성탄이 열적으로 안정한 6각형의 방향족 구조를 형성하고 있어 용매제에 의해 추출되지도 않고, 화합물에 의해 제거되지도 않는 안정적인 구조를 가지고 있기 때문으로 생각된다.¹⁰ 활성탄의 분해가 쉽지 않아 HNO₃의 산화력을 증가시켜 주기 위해 산분해 온도를 200 °C에서부터 240 °C까지 변화를 준 데 이어 시료의 양을 0.04 g으로 줄이고, Table 1 의 MW1과 같은 조건으로 여러 번 반복 실험한 결과 분해되지 않고 활성탄이 남아 있는 경우가 대부분이었지만, 일부는 모두 분해되어 맑은 용액이 된 것을 확인하였다. 또, 같은 실험 조건이었는데도 불구하고 매 실험마다 microwave digestion system으로부터 출력되는 에너지가 다르게 나타났다. 동일한 조건에서 활성탄이 모두 분해된 경우(A)와 그렇지 않은 경우(B)의 단계별 에너지(Integral energy, KJ)와 평균 출력(Average power, watt)을 비교해 본 결과, 1단계에서는 평균 출력이 각각 282.89 watt(A), 247.03 watt(B)였으며, 2단계에서는 각각 569.38 watt(A), 464.45 watt(B)로 일정 온도를 유지하는데 microwave digestion system으로부터 산분해 용기 내의 시료와 산이 받는 에너지(system으로부터 출력되는 에너지가 모두

산분해 용기 내로 흡수된다고 가정)가 작게는 40 watt에서 크게는 100 watt 정도 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 이는 microwave digestion system으로부터 산분해 용기 내로 흡수되는 에너지가 일정 수준 이상일 때 활성탄이 용해되는 것을 나타낸다. 매 실험마다 microwave digestion system으로부터의 일관성이 없는 출력(에너지)으로 온도를 일정하게 유지(temperature feedback control)하는 것 보다 출력을 일정(power control)하게 유지하는 것이 실험 결과의 재현성 측면에서 볼 때 활성탄을 분해하는데 적합한 방법이라고 판단된다. 활성탄이 분해되었을 때의 microwave digestion system으로부터 출력되는 에너지를 참고로 Table 1의 MW2와 같은 방법으로 활성탄의 분해를 시도하였다. Table 1의 MW1 방법으로 활성탄의 분해를 했을 때 보다 남아 있는 활성탄의 알갱이 크기는 작아지고 양이 적어졌다. 하지만, 분해되지 않고 남아있는 활성탄의 완벽한 분해를 위해서 한 번의 산 분해가 끝난 후 H_2O_2 1 ml를 첨가하고 Table 1의 MW2에 있는 방법으로 다시 한 번 분해하는 과정이 요구되었으며 그 결과, 활성탄이 모두 분해되었고 무색의 맑고 투명한 용액이 되었다.

2) 이온교환수지(양이온, 음이온, 혼합)

혼합이온교환수지 0.05 g을 산분해 용기에 넣고, HNO_3 10 ml, HCl 1 ml 및 H_2O_2 1 ml를 첨가한 다음 200 °C에서 10분간 microwave를 조사하고 용액화된 시료의 상태를 관찰하였다. 시료가 완벽하게 분해되지 않아 질산의 양을 12 ml로 늘렸으며, 산분해 조건을 180 °C (10/5 min), 200 °C (5/5 min), 240 °C (5/40 min)으로 설정하여 처리하였다. 반응이 끝난 후 산분해 용기의 뚜껑을 열어 육안으로 관찰하였을 때는 시료가 완전히 분해되어 투명한 용액 상태였으나, 25 ml 부피 플라스크에 희석해 실온에 방치해 두었더니 용액이 부분적으로 뿌옇게 변했고 흰색 덩어리가 나타났다. 산의 조성과 양, 산분해 온도와 시간에 변화를 주어 혼합이온교환수지의 분해를 시도하였으나 매번 비슷한 결과를 보여주었다. 따라서, 혼합 이온교환수지의 용액화를 위해서는 용기 내의 급격한 변화를 줄이기 위해 단계적으로 온도를 올렸던 기존의 방법 대신 240 °C까지 온도를 한 번에 올리는 것이 microwave digestion system으로부터 출력되는 에너지를 효율적으로 사용할 수 있을 거라 판단되어 Table 2의 MW1과 같은 조건으로 산분해해 보았다. Microwave digestion system을 이용해 산분해한 용액을 25 ml 부피 플라스크에 희석해 실온에 하루

정도 방치해도 전체 수용액이 맑고 투명했을 뿐만 아니라, 원심 분리 했을 때도 층이 분리되어 많은 것으로부터 혼합이온교환수지가 완벽하게 분해된 것임을 알 수 있었다. Table 2의 MW1에 나타낸 산분해 온도와 시간의 조건은 혼합이온교환수지 0.1 g의 분해에도 효과적임을 보여주었으며, 양이온교환수지 뿐 만 아니라 음이온교환수지를 분해하는데 적용이 가능하였다. 또한, 추후의 방사성 시료의 연속적인 실험을 위해서는 조작의 간편함이 요구되며, 이를 위해서는 temperature feedback control에서 power control으로의 전환이 필요하다. 따라서, 온도 감지계를 켜진 상태에서 power control로 혼합이온교환수지의 산분해를 진행하되 앞에서 확립한 산분해 온도(240 °C)와 유사하게 유지될 수 있도록 출력을 조절해 가면서 산분해 조건을 확립하였다.(Table 2의 MW2)

3) Cs 선택성 제올라이트

Cs 선택성 제올라이트는 SiO_4 와 AlO_4 사면체로 이루어진 다공성 알루미늄 실리케이트 결정을 기본구조로 갖는 무기이온교환수지로 이온교환능력이 좋아 원전 발생 방사성 핵종인 Cs흡착에 사용된다. 물질의 분해에 가장 많이 쓰이는 HNO_3 6 ml와 제올라이트에 결합되어 있을 금속원소를 용해하기 위해 HCl 2 ml 및 제올라이트의 실리케이트(SiO_2)를 분해하기 위해 약산인 HF 와 사용하였으나, NETEC으로부터 제공받은 Cs 선택성 제올라이트가 포함하고 있는 정확한 Si의 양을 모르기 때문에 HF 의 비율을 임의로 0.5 ml를 넣고 제올라이트 0.05 g를 분해하였다. 산분해 용기에 시료와 산을 넣고 실온에서 반응이 일어나도록 30분 정도 방치한 후 microwave digestion system에 넣고 산분해 조건을 170 °C (5 min), 230 °C (5/10 min)으로 설정하여 처리하였을 경우, 육안으로 보기에 제올라이트 알갱이가 모두 사라졌지만 용액이 약간 탁함을 확인하였다. 이를 25 ml 용량의 수용액으로 만들어 원심 분리 하였더니 두 층으로 분리되어 아래층은 흰색의 젤상이 형성되었으며, 이는 과량의 HF 로 인하여 제올라이트의 분해에 사용되지 않고 남아 있는 F^- 가 Ca, Al, Fe 등과 같은 원소와 착화합물을 형성했기 때문이라고 생각된다.¹¹ 제올라이트에 포함되어 있는 원소와 착화합물을 형성하는 과량의 HF 를 제거하기 위해 일반적으로 과량의 H_3BO_3 로 여러 번 처리하는 것이 보고되어 있으나,¹¹⁻¹² 형성된 착화합물을 제거하기에는 역부족임을 확인하였다. 제올라이트 0.05 g을 Table 3의 MW1와 같은 방법으로 분해한 것이 보고되었으며,¹² 같은 조건으로 시료를 분해하고 25 ml 용량으로 한 다

음 원심 분리를 한 결과 위의 경우와 달리 층이 분리 되지 않았고 맑은 용액임을 확인하였다. 그 결과 이 제올라이트를 분해하는 적합한 방법이라 여겨진다. 또한, 온도를 조절하여 산분해하는 방법에서 산의 조성에는 변화를 주기 않고 microwave digestion system에서 나오는 출력을 조절하는 방법으로 전환하여 제올라이트를 산분해하는 조건을 확립하였다.(Table 3의 MW2)

라. 시료의 성분 분석 결과

활성탄, 이온교환수지(양이온, 음이온, 혼합) 및 제올라이트 각 시료의 화학적 조성 및 물리적 특성을 고려하여 microwave digestion법에 의해 산분해 한 다음 ICP-AES와 AAS를 통하여 측정하였다. 비방사성 시료의 성분 원소 측정 결과를 바탕으로 방사성 시료 내에 존재하는 핵종의 종류와 농도를 정확하게 파악하고자 하였으며, 한전 폐기물분석을 위한 분석 대상 원소들을 중심으로 각 시료의 성분 원소 측정 결과를 Table 4에 나타내었다.

4. 결과

원전에서 발생하는 액체 방사성폐기물의 부피를 줄이는데 사용되는 이온교환수지, 활성탄 및 제올라이트를 microwave digestion법에 의해 분해하는 방법으로서 각각 Table 1(MW2), Table 2(MW2), Table 3(MW2)이 적합하였다. 용액화된 시료의 ICP-AES와 AAS를 이용하여 성분 원소의 분석 결과는 추후 실제 액체 방사성폐기물 내에 포함된 핵종의 종류와 농도를 정확하게 분석하는데 참고 자료로 사용될 것으로 기대된다.

5. 참고 문헌

- 1) "Guidance for low-level radioactive waste(LLRW) and mixed waste(MW) treatment and handling", US army corps of engineers, 1997
- 2) E. Veschetti, D. Maresca, D. Cutilli, A. Santarsiero and M. Ottaviani, "Optimization of H_2O_2 action in sewage-sludge microwave digestion using pressure vs. temperature and pressure vs. time graphs", Microchemical Journal,

67(1-3), 2000, 171-179

- 3) Iliia Rodushkina, Thomas Ruthb and Asa Huhtasaarib, "Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques", *Analytica Chimica Acta*, 378(1-3), 1999, 191-200
- 4) A. Agazzi and C. Pirola, "Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation", *Microchemical Journal*, 67, 2000, 337-341
- 5) Youn Yuen Shu, Shin Yueh Tey and David K. S. Wu, "Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles using open-vessel focused microwave-assisted extraction", *Analytica Chimica Acta*, 495, 2003, 99-108
- 6) Katalin Ganzler, Andras Salgo and Klara Valko, "Microwave extraction: A novel sample preparation method for chromatography", *Journal of Chromatography A*, 371, 1986, 299-306
- 7) A. Pastor, E. Vazquez, R. Ciscar and M. de la Guardia. "Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments", *Analytica Chimica Acta*, 344(3), 1997, 241-249
- 8) K. Ganzler and I. Szinai, "Effective sample preparation method for extracting biologically active compounds from different matrices by a microwave technique", *Journal of Chromatography A*, 520, 1990, 257-262
- 9) R. C. Lao, Y. Y. Shu, J. Holmes and C. Chiu, "Environmental Sample Cleaning and Extraction Procedures by Microwave-Assisted Process (MAP) Technology", *Microchemical Journal*, 53(1), 1996, 99-108
- 10) G. W. Beal, "The use of organo-clays in water treatment", *Applied Clay Science*, 24(1-2), 2003, 11-20
- 11) H. M. kingston and S. J. Haswell, "Microwave-enhanced chemistry, Fundamentals, Sample Preparation, and Applications", American Chemical Society, 1997
- 12) D. N. Papadopoulou, G. A. Zachariadis and A. N. Anthemidis, "Microwave-assisted versus conventional decomposition procedures applied to a

ceramic potsherd standard reference material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Analytica Chmica Acta*, 505, 2004, 173-181

- 13) A. M. Essling, E. A. Huff and D. G. Graczyk, "Innovative methods for inorganic sample preparation", ANL/ACL-92/1, 1992, 1-31

Table 1. Acid mixtures and reaction condition for decompositions of non-radioactive charcoal

	Stage	MW1 (Temperature control)	MW2 (Power control)
Reagents	1	12 ml HNO ₃ , 1 ml H ₂ O ₂	12 ml HNO ₃ , 1 ml H ₂ O ₂
	2	–	1 ml H ₂ O ₂
Digestion time (min)	1	20	50
	2	–	50
Temperuatre (°C)	1	170(5), 240(5), 240(10)	–
	2		
Power (watt)	1	–	250(10), 400(9.5), 280(0.5), 230(17), 210(13)
	2		250(10), 400(9.5), 280(0.5), 230(17), 210(13)

Table 2. Acid mixtures and reaction condition for decompositions of non-radioactive ion exchange resin

	Stage	MW1 (Temperature control)	MW2 (Power control)
Reagents	1	12 ml HNO ₃	12 ml HNO ₃
Digestion time (min)	1	20	25
Temperuatre (°C)	1	170(5), 240(5), 240(10)	–
Power (watt)	1	–	290(4), 400(10), 300(1), 250(10)

Table 3. Acid mixtures and reaction condition for decompositions of non-radioactive zeolite

	Stage	MW1 (Temperature control)	MW2 (Power control)
Reagents	1	6 ml H ₂ O, 3 ml HNO ₃ , 0.25 ml HF	6 ml H ₂ O, 3 ml HNO ₃ , 0.25 ml HF
Digestion time (min)	1	20	25
Temperature (°C)	1	170(5), 200(5), 200(10)	–
Power (watt)	1	–	290(4), 400(10), 300(1), 250(10)

Table 4. ICP-AES and AAS result of each samples

	Active charcoal	Mixed resin	Cation resin	Anion resin	Zeolite
Al	0.3±137*	114±99	13±92		32±13*
B	11±200	7.8±55	<5	–	26±22
Ca	0.4±15*	58±59	13±28		0.5±49*
Co	<5	4.1±63	<5	–	12±2
Cr	–	–	–	–	–
Cu	–	–	–	–	–
Fe	38±34	15±20	13±16		19±11*
K	–	–	–	–	–
Li	<5	<5	<5	<5	<5
Mg	<5	3.9±640	7.5±16		3.0±17*
Mn	–	–	–	–	–
Na	–	–	–	–	–
Ni	7.6±10	4.6±28	3.2±22	–	20±38
Si	0.7±97*	<5	55±49	–	294±8*
Zn	65±15	17±165	25±32		0.2±15*

unit: $\mu\text{g/g}$, *: mg/g (Average±RSD)