

중성자 방사화분석법을 이용한 도시 소각로의
바닥재 성분원소 분석

Elemental Analysis of Bottom Ash from Municipal Incinerator
by Neutron Activation Analysis

김선하, 강상훈, 문종화, 정용삼, 김영진
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

도시 생활폐기물의 소각로에서 발생하는 바닥재를 중성자 방사화 분석법을 적용하여 성분원소를 분석하였다. 이를 위해 D도시 소각장에서 월별로 바닥재 시료를 채취하여 입차 5 mm 크기의 체로 거르고, 오븐에 건조 한 후 막자사발로 분쇄하여 최종적으로 200 μm 체로 한번 더 걸러서 분석시료로 준비하였다. 한국원자력연구소의 NAA #1 조사공을 사용하여 시료를 중성자 조사하였으며 방사화 된 시료는 감마선 분광장치를 사용하여 목적 핵종의 핵적 특성에 따라 측정하였으며, 적용된 분석조건하에서 33종 원소의 농도를 정량하였다. 또한 미국표준기술원의 인증표준물질을 동시에 비교분석하여 품질관리하였다. 분석된 원소들 중의 유해중금속인 As, Cr, Cu, Fe, Mn, Sb 및 Zn의 분석평균값과 표준편차는 각각 23.8 ± 6.9 mg/kg, 620 ± 184 mg/kg, 0.31 ± 0.12 %, 4.76 ± 0.37 %, 0.26 ± 0.10 %, 115 ± 29 mg/kg 및 0.71 ± 0.19 % 이었다.

Abstract

Elemental analysis of bottom ash generated from municipal solid waste incinerator was performed by neutron activation analysis. For this study, ash samples monthly collected from incinerator in D city were sieved with 5 mm mesh size, dried, pulverized by agate mortar and finally re-sieved with 200 μm mesh size. Prepared samples were irradiated by neutrons using NAA #1 irradiation hole in Korea Atomic Energy Research Institute. Activated samples were measured by gamma-ray spectrometer according to the relevant nuclear properties of target nuclides and the concentration of 33 elements were determined from the collected ash samples. Quality control was conducted by comparative analysis with two NIST standard reference materials simultaneously. Mean values and standard deviations of hazardous elements such as As, Cr, Cu, Fe, Mn, Sb and Zn among the determined elements were 3.8 ± 6.9 mg/kg, 620 ± 184 mg/kg, 0.31 ± 0.12 %, 4.76 ± 0.37 %, 0.26 ± 0.10 %, 115 ± 29 mg/kg and 0.71 ± 0.19 %, respectively.

1. 서 론

도시 생활폐기물의 처리는 재활용과 매립 방법에서 재활용과 소각 후, 소각재 매립방법으로 바뀌어가고 있으며 환경부에서도 폐기물 관리방향에 있어서 우선 순위를 발생억제, 재이용, 재활용, 소각, 매립으로 두고 있다[1]. 소각장에서 발생하는 소각재는 바닥재와 비산재로 분류되며 현행의 폐기물관리법[2]에서 비산재는 다량의 중금속을 포함하기 때문에 용출실험에 관계없이 지정폐기물로 구별하여 관리하고 있으나, 바닥재는 용출실험 결과에 따라 최종처분 방법이 결정된다. 현재 여러 선진국에서도 바닥재를 바로 매립하지 않고 선별과정을 통하여 유해성을 저감하고 재활용도를 높이고 있으며, 매립지 확보 부담을 줄여가고 있다. 그러나 우리나라에서는 바닥재 재활용 기준이 마련되어 있지 않고 간헐적으로 현행 폐기물관리법상 용출기준을 초과하는 경우 전량 지정폐기물로 처리해야 하는 기술적, 경제적 어려움을 겪고 있다. 본 연구에서는 비파괴, 동시다원소 및 고감도분석의 강점을 갖고 있는 중성자 방사화분석법[3,4]을 이용한 바닥재 시료의 분석법을 확립하여 생활폐기물 소각로에서 발생하는 바닥재중의 주성분들의 함량범위와 유해원소 및 미량원소들의 농도수준을 평가하여 바닥재의 유해성과 재활용 가능성을 평가하는 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 시료채취 및 준비

바닥재 시료는 D도시의 소각로에서 1m 길이의 채집기를 제작하여 2002년 8월부터 12월까지 월 1회, 각각 1 kg 정도를 채집하였다. 채집된 시료는 일차적으로 체를 사용하여 5 mm 크기이하로 선별하였다. 선별된 시료는 100 °C의 오븐에서 2시간동안 건조시켜 수분을 제거한 후 막자사발을 이용하여 분쇄하였으며 200 μm 의 체로 한번 더 걸러서 최종 분석시료로 준비하였다.

2.2 시료의 분석

바닥재 시료의 방사화를 위한 중성자 조사는 한국원자력연구소의 하나로 연구용 원자로 시설중의 하나인 공압 이송 장치와 NAA #1 조사공을 사용하였다. NAA #1 조사공은 ^{198}Au 의 카드뮴비가 80정도로서 일반적인 핵종에 대해 열 중성자에 의한 방사화 기여도가 열외 중성자보다 절대적으로 높은 특성을 갖고 있으며 Au 모니터를 사용하여 측정된 열 중성자속은 $2.92 \times 10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이었다. 조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로부터 방출되는 특성 감마선을 계측하여 각 원소의 방사능 계수율을 측정하였다. 방사능 계측에 사용한 고순도 게르마늄 반도체 검출기는 EG&G ORTEC사 제품으로서 25% relative efficiency, ^{60}Co 의 1332 keV에서 1.85 keV FWHM 및 Peak to Compton ratio가 45 : 1이며, 10cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화하였고, 데이터 수집 및 해석을 위한 16k-Multichannel Analyzer와 personal computer에 연결하였다. 또한 에너지 및 검출효율은 표준 복합선원(Isotope Products Laboratories, ML 7500 series) 을 사용하여 교정하였다. 감마선 계측시의 불감시간은 냉각시간 및 측정위치

를 조절하여 10 %이하로 유지하였으며 pile-up의 보정은 MCA와 주 증폭기에서 자동적으로 수행되도록 구성되었다. 측정된 데이터로부터 원소의 농도를 계산하기 위하여 방사능 생성식과 핵 데이터[5]를 이용하여 Labview로 작성한 중성자 방사화 분석용 함량계산 프로그램을 사용하였다. 또한 검출 가능한 원소들의 분석품질관리를 위하여 미국표준기술원의 인증표준물질(NIST SRM 2709-Sanjoaquin Soil, 2711-Montana Soil)을 바닥재 시료와 동일한 실험조건에서 분석하였다. Table 1에 시료들의 분석조건을 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표준물질의 분석결과

미국표준기술원의 인증표준물질(NIST SRM 2709-Sanjoaquin Soil, 2711-Montana Soil)로부터 약 30여종의 원소를 분석하였다. 이들의 분석결과를 Table 2 와 Table 3에 나타내었다. 두 인증표준물질에서 분석값의 상대오차는 보증값을 갖는 원소들 중에서 Ag, Ba, Cl, Cr과 추천값을 갖는 Au, Cs, Hf, Rb, Th 등 몇 개의 원소를 제외하고는 대부분의 원소들이 10 % 이내의 결과를 나타냈으며 상대 표준편차도 대부분이 10% 이내의 결과를 보였다. 분석값의 계통적인 편차를 알아보기 위하여 보증값의 불확도와 Horwitz 함수[6]를 사용하여 U-test score[7]를 구해본 결과 모든 원소에서 3 이하의 값을 나타내 심각한 계통적인 오차요인은 없다고 판단하였다.

3.2 시료 분석결과

분석시료로 제작한 바닥재를 월별로 5개씩의 시료를 준비하여 Table 1의 조건하에서 단 반감기, 중반감기 및 장 반감기로 구분하여 33종의 원소 함량을 결정하였다. 이에 대한 결과를 Table 4에 정리하였다. 주성분 원소로서 Al은 3.7 %, Ca은 20 %, Cl은 2.5 %, Fe는 4.7 %, K는 1.2 %, Mg 1.7%, Na은 2.0 %를 나타냈으며, 유해중금속인 As, Cr, Cu, Mn, Sb 및 Zn의 평균값과 표준편차는 각각 23.8 ± 6.9 mg/kg, 620 ± 184 mg/kg, 0.31 ± 0.12 %, 0.26 ± 0.10 %, 115 ± 29 mg/kg 및 0.71 ± 0.19 % 로 측정되어 일반 토양보다는 매우 높은 농도수준을 보였다. 또한 Ag, Au, Co, Mn 및 Ta과 같은 원소들은 40 % 이상의 상대 표준편차를 나타내 기간에 따른 원소의 함량 변동이 컸으며 중성자 방사화 분석법에 의해 정량한 33종 원소의 월별 평균 농도값을 모두 더하면 약 40%가 되어 시료 성분중의 40%에 대한 분포와 월별 변화추이를 중성자 방사화 분석법에 의하여 얻을 수 있었다.

4. 결 론

중성자 방사화 분석법의 고체시료 정량분석에 대한 유용성은 많은 연구결과들에 의하여 입증되어져 왔으며 특히 환경시료의 분석에 많은 강점을 내포하고 있다. 이번 연구에서도 33종의 원소를 특별한 전처리 과정없이 간단하게 분석할수 있었다. 향후 고체 폐기물의 처리 및 관리를 위한 정량적인 기초자료를 얻을 수 있는 분석도구로 활용도가 높아 지기를 기대한다.

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

- [1] 환경부, '99 전국폐기물발생 및 처리현황, (2000)
- [2] 환경부, 폐기물관리법, (2000)
- [3] Paul Kruger, "Principles of Activation Analysis", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, (1971)
- [4] Z. B. Alfassi, "Chemical Analysis by Nuclear Method", John Wiley & Sons, (1994)
- [5] IAEA, "Handbook on Nuclear Activation Analysis Data", IAEA Tec. Rep. No. 273, (1987).
- [6] W. Horwitz, L. R. Kamps, K. W. Boyer, *J. Asso. Off. Anl. Chem.*, 63, 1344, (1980)
- [7] C. J. Brooks, I. G. Betteley, S. M. Loxton, "Fundamentals of Mathematics and Statistics", Wiley, (1979)

Table 1. Analytical condition of bottom ash using neutron activation analysis.

Nuclide by Half-Life	Sample Wt. (mg)	Irradiation Time	Cooling Time	Counting Time	Nuclides detected
Short	2 - 5	1 min.	10 minutes	800 sec.	Al-28, Ba-139, Ca-49, Cl-38, Cu-66, Mg-27, Mn-56, Ti-51, V-52
Medium and Long	50 - 100	1 hrs.	7 - 8 days longer than 15 days	5000 sec. 8000 sec.	As-76, Au-198, Ba-131, Br-82, K-42, La-140, Na-24, Sm-153, W-187, Yb-175 Ag-110m, Ce-141, Co-60, Cr-51, Cs-134, Eu-152, Fe-59, Hf-181, Rb-86, Sb-124, Sc-46, Ta-182, Tb-160, Pa-233, Zn-65

Table 2. Analytical Results of NIST SRM 2709–Sanjoaquin Soil by INAA.
(Unit : mg/kg)

Element	Nuclide	Certified Value	This work (Mean \pm SD)	Relative Error (%)
As	As-76	17.7 \pm 0.8	17.3 \pm 0.21	-2.4
Au	Au-198	(0.3)	0.23 \pm 0.03	-22.7
Ba	Ba-131	968 \pm 40	1080 \pm 64	11.6
Ce	Ce-141	(42)	45.3 \pm 0.4	7.9
Co	Co-60	13.4 \pm 0.7	14.0 \pm 0.1	4.4
Cr	Cr-51	130 \pm 4	156 \pm 1	19.8
Cs	Cs-134	(5.3)	6.4 \pm 0.1	20.8
Eu	Eu-152	(0.9)	0.87 \pm 0.03	-3.4
Fe	Fe-59	35000 \pm 1100	36000 \pm 300	2.8
Hf	Hf-181	(3.7)	4.51 \pm 0.22	21.9
K	K-42	20300 \pm 600	20000 \pm 900	-1.3
La	La-140	(23)	24.0 \pm 0.3	4.2
Na	Na-24	11600 \pm 300	11900 \pm 30	2.2
Rb	Rb-86	(96)	108 \pm 7	12.9
Sb	Sb-124	7.9 \pm 0.6	8.0 \pm 0.4	1.3
Sc	Sc-46	(12)	12.6 \pm 0.3	4.9
Sm	Sm-153	(3.8)	3.86 \pm 0.14	1.5
Th	Pa-233	(11)	12.3 \pm 0.2	12.2
Yb	Yb-175	(1.6)	1.71 \pm 0.21	7.1
Zn	Zn-65	106 \pm 3	116 \pm 7	9.8

Table 3. NIST SRM 2711-Montana Soil by INAA(Unit : mg/kg)

Element	Nuclide	Certified Value	This work (Mean \pm SD)	Relative Error (%)
Ag	Ag-110m	4.63 \pm 0.39	5.31 \pm 1.23	14.6
Al	Al-28	65300 \pm 900	65500 \pm 1150	0.4
As	As-76	105 \pm 8	94.9 \pm 3.5	-9.7
Au	Au-198	(0.03)	0.027 \pm 0.003	-8.8
Ba	Ba-131	726 \pm 38	836 \pm 107	15.1
Br	Br-82	(5)	4.86 \pm 0.24	-2.8
Ca	Ca-49	28800 \pm 800	28700 \pm 1200	-0.3
Ce	Ce-141	(69)	74.6 \pm 4.5	8.2
Co	Co-60	(10)	10.3 \pm 0.3	3.2
Cr	Cr-51	(47)	54.4 \pm 2	15.7
Cs	Cs-134	(6.1)	7.56 \pm 0.40	23.9
Eu	Eu-152	(1.1)	1.14 \pm 0.05	3.8
Fe	Fe-59	28900 \pm 600	29400 \pm 1000	4.5
Hf	Hf-181	(7.3)	8.73 \pm 0.45	19.5
Hg	Hg-203	6.25 \pm 0.19	6.18 \pm 0.45	-1.2
K	K-42	24500 \pm 800	25600 \pm 1040	4.5
La	La-140	(40)	40.1 \pm 1.7	0.2
Mg	Mg-27	10500 \pm 300	10780 \pm 870	2.7
Mn	Mn-56	638 \pm 28	654 \pm 16	2.5
Na	Na-24	11400 \pm 300	11800 \pm 450	3.9
Rb	Rb-86	(110)	133 \pm 12	20.9
Sb	Sb-124	19.4 \pm 1.8	19.3 \pm 0.6	-0.7
Sc	Sc-46	(9)	9.99 \pm 0.28	11.0
Sm	Sm-153	(5.9)	6.09 \pm 0.25	3.2
Th	Pa-233	(14)	15.6 \pm 0.7	11.3
Ti	Ti-51	3060 \pm 230	3360 \pm 260	10.0
V	V-52	81.6 \pm 2.9	87.8 \pm 1.2	7.7
W	W-187	(3)	3.29 \pm 0.65	9.7
Yb	Yb-175	(1.6)	1.71 \pm 0.21	7.1
Zn	Zn-65	106 \pm 3	116 \pm 7	9.8
Cl*	Cl-38	2800 \pm 100	3170 \pm 80	13.3
Cu**	Cu-66	609 \pm 27	597 \pm 4	-2.0

Note : Values of Cl* and Cu** are resulted from NIST SRM 1649a-Urban Dust and 1648-Urban Particulate Matter, respectively

Table 4. Analytical results of bottom ash by INAA(Unit : mg/kg)

Elements	August (Mean±SD)	September (Mean±SD)	October (Mean±SD)	November (Mean±SD)	December (Mean±SD)	Monthly Mean ± SD
Ag	8.36 ± 5.15	26.0 ± 37.8	5.37 ± 0.70	5.63 ± 1.61	3.29 ± 0.42	9.73 ± 9.28
Al(%)	3.51 ± 0.85	4.04 ± 0.99	3.79 ± 0.42	4.11 ± 0.71	3.48 ± 0.16	3.79 ± 0.29
As	17.8 ± 3.2	19.4 ± 2.2	22.2 ± 3.7	24.2 ± 2.3	35.2 ± 3.8	23.8 ± 6.9
Au	0.50 ± 0.54	1.09 ± 1.56	0.48 ± 0.42	0.54 ± 0.36	0.28 ± 0.08	0.58 ± 0.30
Ba(%)	0.16 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.15 ± 0.03
Br	25.7 ± 1.2	46.9 ± 1.0	38.6 ± 1.4	45.8 ± 4.1	36.3 ± 4.8	38.7 ± 8.6
Ca(%)	20.2 ± 0.8	21.0 ± 2.3	20.8 ± 2.3	18.7 ± 1.9	18.6 ± 1.4	19.9 ± 1.1
Ce	41.7 ± 16.2	27.2 ± 4.5	35.4 ± 17.8	26.4 ± 4.1	30.1 ± 3.3	32.2 ± 6.4
Cl(%)	2.55 ± 0.22	2.87 ± 0.27	2.57 ± 0.45	2.51 ± 0.27	1.91 ± 0.09	2.48 ± 0.35
Co	34.2 ± 6.9	84.2 ± 59.6	104 ± 92	112 ± 97	32.9 ± 15.3	73.4 ± 37.8
Cr	470 ± 69	815 ± 92	677 ± 47	751 ± 78	387 ± 82	620 ± 183
Cs	0.76 ± 0.13	0.64 ± 0.08	0.69 ± 0.21	0.67 ± 0.12	0.84 ± 0.17	0.72 ± 0.08
Cu(%)	0.32 ± 0.07	0.25 ± 0.08	0.35 ± 0.15	0.48 ± 0.54	0.17 ± 0.06	0.31 ± 0.11
Eu	0.64 ± 0.06	0.82 ± 0.10	0.72 ± 0.05	0.74 ± 0.09	0.79 ± 0.19	0.74 ± 0.07
Fe(%)	4.36 ± 0.26	4.94 ± 0.45	4.90 ± 0.16	5.21 ± 0.43	4.37 ± 0.24	4.76 ± 0.37
Hf	2.49 ± 0.29	2.03 ± 0.16	2.50 ± 0.77	1.94 ± 0.22	2.14 ± 0.33	2.22 ± 0.26
K(%)	1.11 ± 0.16	1.09 ± 0.22	1.52 ± 0.33	1.21 ± 0.18	1.06 ± 0.05	1.20 ± 0.19
La	27.0 ± 10.3	18.6 ± 2.3	29.8 ± 24.3	20.2 ± 2.8	21.0 ± 3.0	23.3 ± 4.8
Mg(%)	2.00 ± 0.26	1.89 ± 0.37	1.94 ± 0.33	1.50 ± 0.17	1.62 ± 0.23	1.79 ± 0.22
Mn(%)	0.19 ± 0.04	0.41 ± 0.12	0.30 ± 0.16	0.27 ± 0.11	0.13 ± 0.03	0.26 ± 0.11
Na(%)	2.06 ± 0.07	1.81 ± 0.07	1.99 ± 0.05	1.92 ± 0.07	2.46 ± 0.07	2.05 ± 0.25
Rb	30.2 ± 3.8	26.0 ± 3.3	31.5 ± 6.3	24.7 ± 5.0	26.4 ± 5.3	27.8 ± 3.0
Sb	87.8 ± 10.0	112 ± 5	102 ± 15	165 ± 62	103 ± 12	115 ± 29
Sc	2.06 ± 0.06	1.95 ± 0.05	1.93 ± 0.10	1.87 ± 0.11	1.99 ± 0.05	1.96 ± 0.07
Sm	1.90 ± 0.51	1.57 ± 0.22	1.67 ± 0.19	1.48 ± 0.07	1.88 ± 0.06	1.70 ± 0.18
Ta	3.16 ± 1.43	3.70 ± 1.38	2.89 ± 0.96	14.2 ± 24.3	2.47 ± 1.29	5.29 ± 5.01
Tb	0.57 ± 0.10	0.79 ± 0.13	0.69 ± 0.15	0.60 ± 0.14	0.56 ± 0.11	0.64 ± 0.10
Th	4.06 ± 0.50	5.02 ± 1.59	3.70 ± 0.68	3.28 ± 0.23	3.78 ± 0.32	3.97 ± 0.65
Ti(%)	0.79 ± 0.07	0.98 ± 0.14	1.00 ± 0.13	1.09 ± 0.26	0.78 ± 0.12	0.93 ± 0.14
V	15.4 ± 2.7	18.0 ± 11.4	22.8 ± 5.6	16.2 ± 9.9	17.6 ± 4.2	18.0 ± 2.9
W	44.8 ± 74.9	19.2 ± 10.5	13.6 ± 1.7	16.2 ± 4.4	15.1 ± 8.9	21.8 ± 13.1
Yb	0.53 ± 0.06	0.53 ± 0.05	0.63 ± 0.15	0.56 ± 0.10	0.65 ± 0.11	0.58 ± 0.06
Zn(%)	0.49 ± 0.03	0.97 ± 0.08	0.75 ± 0.02	0.78 ± 0.04	0.55 ± 0.05	0.71 ± 0.19