

Chemical leaching of radioactive cement and paraffin waste form generated from NPPs

원전 발생 고화체 폐기물 핵종분석을 위한 침출 조건

이정진, 안홍주, 표형열, 전종선*, 김도양, 지광용

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

*(주) 액트, 대전광역시 대덕구 신일동 1688-5번지 벤처타운 장영실관 402호

Abstract

Cement and paraffin waste form were prepared with a acid extraction method for the analysis of radionuclides generated from nuclear power plants. The acid extraction method was carried out with HNO₃-HCl acid. At first, we compared the method with the microwave acid digestion method using SRM. The solutions of decomposed SRM were then analyzed by AAS and ICP-AES. The acid extraction method had shown good results as microwave acid digestion method. This method provided recovery values greater than 80% for metallic elements.

Key words : Radioactive cement waste form, Radioactive paraffin waste form, Acid extraction method, Microwave acid digestion method

요약

원자력 발전소에서 발생한 시멘트 또는 파라핀 고화체 중의 핵종분석을 하기 위해서는 시료의 용액화가 필요하다. 이를 위하여 산 침출법과 극초단파 산분해법을 이용하여 SRM(standard reference material)을 용액화한 다음 AAS와 ICP-AES를 사용하여 용액 속의 원소들을 분석 비교하였다. 완전 용액화가 가능한 극초단파 산분해법으로 처리한 결과와 일치하는 산 침출조건을 제안하여 많은 양의 시료를 한 번에 처리할 수 있는 산 침출법으로 방사성 고화체 시료 중의 비휘발성핵종분석을 위한 고화체 용액화 방법을 확립하였다. 방사성 고화체의 산 침출시마다 Re를 첨가하여 시료 전처리 단계에서의 회수율은 80% 이상으로 나타났다.

중심 단어 : 시멘트고화체, 파라핀고화체, 산 침출법, 극초단파 산분해법

서론

핵종분석에 있어서도 화학분석에서와 같이 시료의 전처리는 매우 중요하다. 기기를 이용하여 시료의 주성분 또는 미량성분을 분석하기 위해서는 시료를 산분해하여 용액화 하는 것이 필수불가결한 과정이다. 이 시료 전처리과정이 시료분석 전과정 중에서 가장 시간이 많이 소요되는 과정이 매우 많다. 따라서, 많은 분석기기들이 발전하여 극미량 원소들을 측정할 수 있으나 분석기기가 필요로 하는 시료의 전처리가 매우 필요하다[1]. 원자력 발전소에서 발생된 방사성폐기물에 포함된 핵종 중 특히 알파 또는 베타방출 핵종분석을 위해서는 방사성폐기물의 용액화가 필수적이다. 일반적으로 시료 용액화를 위한 과정에서 고려되어야 할 사항들은 시료의 완전 용액화, 휘발성원소들의 휘발방지, 외부조건에 의한 시료오염, 낮은 바탕값, 그리고 신속성을 고려해야 하며, 시료 전처리방법으로는 전통적인 혼합산과 열판을 이용한 침출법, 알카리 용제를 사용하여 시료를

고온 용융시키는 용융법, 압력용기를 이용하는 가압용기 분해법, 최근 이용되고 있는 극초단파를 이용한 산분해법 등이 있다.[2] 이러한 여러 전처리 방법 중에서 시멘트 또는 파라핀 고화체와 같이 방사능이 낮아 핵종분석이 어려운 시료는 보다 많은 양의 시료를 처리할 수 있는 혼합산 침출법을 선택해야 한다. 이를 위하여 SRM 시멘트 표준물질을 혼합산 침출법과 극초단파 산분해법[3]을 이용한 용액화 방법으로 SRM 시멘트 표준물질을 용액화한 다음 AAS와 ICP-AES를 이용하여 SRM 시멘트 표준물질 용해 용액 속의 원소들의 함량을 측정하여 두 방법간 측정결과를 비교 검토하였다. 시료를 완전 용액화 할 수 있는 극초단파 산분해법으로 처리한 결과와 일치하는 혼합산 침출조건을 수회 실험을 통하여 제안하였고, 5 ~ 10 g 정도의 시료를 한 번에 처리할 수 있는 혼합산 침출방법을 이용하여 방사성 고화체 시료 중의 비휘발성핵종분석을 위한 고화체 용액화 방법을 확립하였다. 방사성 고화체 시료 산 침출 시 마다 Re 을 첨가하여 시료 전처리 회수율을 측정하였다.

실험

1. 기기

고화체 시료의 용액화는 극초단파 산분해 장치(Milestone Model Ethos Plus)와 열판을 사용하고, 용해용액의 성분원소 측정을 위해서는 AAS(Perkin Elmer Model 3100)와 ICP-AES(JOBIN YVON Model JY 50 P, France)를 사용하여 분석하였다. 또한 파라핀 고화체의 용해용액 중의 잔유유기물 함량을 측정하기 위해 TOC(Total Organic Carbon analyzer, Shimadzs)를 사용하였다.

2. 시료, 시약 및 표준용액 제조

원전발생 이온교환수지-시멘트고화체와 농축폐액-파라핀고화체 모의시료는 원전에서 사용하는 것과 조성이 동일한 시멘트와 파라핀을 일정 비율의 이온교환수지(IRN-150LC)와 붕산(99.8% 미세분말 형태)을 혼합한 것으로 원자력연구소의 폐기물고화시설로부터 제공받았다. 실제 방사성폐기물 시료도 폐기물고화시설에서 고화체 물성을 측정하기 위하여 연구소에 보관 중인 고화체 드럼의 상, 중, 하부를 일부 채취하여 사용하였다. 고화체 용해시 사용한 산은 HNO₃(Fisher, Trace Metal Grade, 70%), HCl(Merck, GR, 32%), 및 HF(Merck, Pro analysis, 48%)를 정제하지 않고 사용하였다. 성분분석을 위한 표준물과 회수율 측정을 위한 첨가원소는 ICP-AES용 표준용액(Spex plasma standard, 1000 µg/mL, 2% nitric acid solution)을 사용하였다.

3. 실험방법

3.1 유기용매를 이용한 파라핀 용해

파라핀 1 g에 유기용매(CCl₄, C₆H₆, Ether) 10 ~ 20 ml를 첨가하여 녹인 다음 증류수 10 ml를 첨가하고 흔들어서 주었다.

3.2 파라핀시료 전처리

파라핀 0.1 ~ 0.2 g을 취해 극초단파 산분해 장치에 넣고 혼산(8 ml HNO₃ + 2 ml H₂O₂)을 가한 후 산분해한 용액과 시료 1 ~ 2 g 정도를 비이커에 넣고 1 M HNO₃ 20 ml를 가하고 60°C에서 2시간 반응시킨 후 실온으로 식힌 다음 파라핀을 제거한 산 용액과 유기용매(CCl₄, C₆H₆)로 처리한 다음 수용액을 첨가하여 잘 흔들어 준 다음 수용액을 취해 각각의 용액 속에 존재하는 유기물 함량을 알아보기 위하여 TOC 측정하였다.

3.3 모의 파라핀 시료중의 붕산 함량 분석

모의 파라핀고화체를 3등분하고 각각의 상, 중, 하에서 0.1 g을 4개씩 취해 극초단파극 산분해 장치에 넣고 혼산(8 ml HNO₃ + 2 ml H₂O₂)과 함께 산분해한 다음 2차 증류수를 사용하여 최종 용액의 부피를 20 ml로 한 용액과 파라핀 1 g을 20 ml 1 M HNO₃용액에 넣고 침출한 용액을 ICP-AES로 용액 중의 붕산함량을 측정하였다.

3.3 모의 시멘트 시료의 전처리방법 간 비교

모의 시멘트고화체 0.1 g을 취해 혼산(10ml HCl + 2ml HNO₃ + 2ml H₃PO₄ + 0.5ml HF)를 첨가하고 극초단파 산분해 장치로 산분해한 용액과 모의 시료 10 g을 취해 비커에 넣고 혼산(25ml HCl + 75ml HNO₃ + 2ml H₃PO₄ + 0.5ml HF)을 가한 후 열판 위에서 60℃로 5시간 산 침출 시킨 용액의 성분원소를 ICP-AES로 측정하여 비교하였다.

3.4 SRM 1880a 포틀랜드시멘트의 전처리 혼산에 따른 비교

SRM 1880a 포틀랜드시멘트 0.1 ~ 0.5 g을 산조성에 변화를 주어 극초단파 산분해법을 이용하여 용액화한 다음 ICP-AES로 용액 중 원소의 함량을 측정함으로써 SRM 1880a 포틀랜드시멘트의 검정값과 비교하였다.

3.5 방사성 시멘트고화체의 전처리방법에 따른 비교

방사성 시멘트고화체 시료 5 g에 혼산(15 ml HCl + 20 ml HNO₃)을 첨가하고 80 ~ 90℃의 열판 위에서 산 침출하여 얻은 용액과 동일 시료를 극초단파 산분해 장치로 산분해하여 완전히 용해시킨 용액의 성분원소를 ICP-AES를 이용하여 액속의 원소들을 측정하였다.

3.6 방사성 고화체 파라핀시료에 핵종분석원소 첨가 후 전처리용액 분석

방사성 파라핀고화체를 산의 조성에 변화를 주어 산 침출법으로 전처리한 용액과 극초단파 산분해법으로 처리한 용액 내의 B, Fe, Ni 및 Sr를 ICP-AES로 측정하였다.

결과 및 고찰

3.1 유기용매를 이용한 파라핀 용해 결과

세 가지의 유기용매(CCl₄, C₆H₆, Ether)에서 파라핀은 맑게 용해되었지만, 파라핀을 제외한 나머지 원소를 수층으로 분리하기 위해 증류수를 첨가하여 흔들어 주면 CCl₄만이 맑은 수층으로 분리되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 파라핀고화체의 전처리 시 파라핀 성분만을 유기층에 남기고 수층으로 무기성분만을 분리할 수 있는 것을 나타낸다.

3.2. 파라핀시료 전처리 결과

표 1에 나타낸 TOC 측정 결과로부터 1 M HNO₃에서 침출시켜 전처리한 경우에 유기물 함유량이 가장 적게 나타나는 것을 알 수 있었다. 극초단파 산분해 장치와 유기물의 분해를 위해 질산과 과산화수소를 이용하여 모의 파라핀고화체를 처리한 결과 맑은 용액을 얻었지만 일부 파라핀이 완전히 분해되지 않고 단량체로 존재하는 것으로 확인되었다. 이 결과로 파라핀고화체는 혼산으로 파라핀 내의 무기성분만을 산으로 침출하는 방법이 수층에 유기물 잔유량이 적어 전처리용액을 이용하여 핵종 분리시 적당함을 알 수 있었다.

3.3. 모의 파라핀고화체 중의 붕산 함량 분석 결과

극초단파 산분해 장치를 이용하여 산분해한 용액과 산 침출법에 의해 전처리한 용액 내에 존재하는 성분원소의 함유량이 동일하게 나타났다.(표 2) 이는 3.2. 결과와 마찬가지로 산 침출법을 이용하여 전처리할 경우 파라핀 내에 함유된 무기원소 침출에 문제없음을 알 수 있었다.

3.4 모의 시멘트고화체의 전처리 방법에 따른 비교 결과

SRM 1880a 포틀랜드시멘트와 모의 시멘트고화체를 극초단파 산분해법과 산 침출법을 이용하여 전처리한 용액의 성분원소를 분석한 결과는 표 3에 나타낸 것과 같이 성분원소의 함량이 거의 비슷하게 나타났다. 이로부터 1회 처리량을 5 ~ 10 g 까지 증가시킬 수 있는 산 침출법을 사용하여 전처리하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

3.4 SRM 1880a 포틀랜드시멘트의 전처리 시 산조성에 따른 성분원소 비교 결과

산조성에 변화를 주고 극초단파 산분해법을 이용하여 녹인 다음 용액 중의 SRM 1880a 검정값과의 비교를 위해 ICP-AES로 측정한 결과 표 4와 같이 인산, 염산, 질산 및 불산을 포함한 혼산 처리 경우 SRM 1880a의 검정값과 원소들의 측정결과는 P를 제외한 나머지 원소들은 검정값의 90% 이상으로 나타났다. 그러나, 시료 전처리 후 핵종분리를 위해 용액의 매질을 전환할 때 P는

염을 생성시키기 때문에 염산과 질산만을 사용한 산 침출법이 시멘트 고화체의 전처리 방법으로 적절함을 알았다.

3.5 방사성 시멘트고화체의 전처리방법에 따른 비교 결과

방사성 시멘트고화체를 산 침출법으로 전처리하여 얻은 용액과 동일한 시료를 극초단파 산분해 장치로 완전히 용해시킨 용액을 ICP-AES로 용액 속의 원소를 측정 한 결과 표 5와 같이 80% 이상의 회수율을 얻었다.

3.6 방사성 파라핀고화체의 전처리용액 분석 결과

방사성 파라핀고화체를 산의 조성에 변화를 주어 산 침출법으로 전처리한 용액과 극초단파 산분해법으로 처리한 용액을 ICP-AES로 용액 속의 B, Fe, Ni 및 Sr을 측정 한 결과는 표 6과 같이 극초단파 산분해법으로 완전 용해한 용액의 분석 결과와 80%이상 일치하는 것으로 나타났다. 이 결과로 방사성 파라핀고화체 시료 5 g은 10 ml 질산과 20 ml 염산을 사용하는 산 침출법을 적용하는 것이 시료 전처리에 적합하다는 것을 알 수 있었다.

결 론

방사성 시멘트 또는 파라핀고화체 중의 핵종분석을 위해 적합한 시료 전처리방법을 SRM 1880a 포틀랜드시멘트와 모의 고화체 시료를 이용하여 다각적으로 모색하였다. 혼합산 침출법과 극초단파 산분해법으로 전처리한 용액의 성분원소를 AAS와 ICP-AES를 이용하여 상호비교 분석하였고 이로부터 혼합산 침출법을 사용하는 것이 방사성고화체의 전처리 방법으로 적합한 방법임을 알았다.

참고 문헌

1. Alice M. Essling, Edmund A. Huff, and Donald G. Graczyk, "Innovative methods for inorganic samples preparation" ANL/ACL-92/1, (1992) 1-32.
2. D. N .Papadopoulou, G. A .Zachariadis, A. N. Anthemidis, N. C. Tsirliganis, J. A .Stratis, "Microwave-assisted versus conventional decomposition procedures applied to a ceramic potsherd standard reference material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry" Analytica Chimica Acta, 505 (2004) 173-181.
3. EPA method 3051A, "Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils" revision Jan., 1998, 1-24.

Table 1. TOC results according to sample preparation methods

Methods for sample preparation		TOC result (average ± RSD %)
Closed-vessel microwave acid digestion		7.7 ± 13.5
extraction-1M HNO ₃		0.02 ± 54.8
Organic solvent	Chloroform	35.2 ± 8.5
	Benzene	2.4 ± 10.5

Table 2. Amount of boron in simulated paraffin waste form

Method		Amount of B (average ± % RSD, n=4)
Microwave digestion	Upper	75.6 ± 3.1
	Middle	78.1 ± 2.3
	Lower	75.2 ± 3.3
Acid extraction	Middle	78.6 ± 2.5

Table 3. Result according to sample preparation method for simulated cement waste form

	SRM 1880a portland cement			Simulated cement waste form		
	Microwave digestion	Acid extraction		Microwave digestion	Acid extraction	
sample (g)	0.1	1	10	0.1	1	10
Al ₂ O ₃	6.3 ± 3.3	5.3	4.5	3.4 ± 3.1	2.9	2.9
CaO	46.4 ± 3.3	39.8	33.6	44.1 ± 1.5	36.5	37.8
Cr ₂ O ₃	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Fe ₂ O ₃	2.2 ± 2.1	1.8	1.6	2.1 ± 3.4	1.8	1.9
K ₂ O	0.9 ± 4.2	0.7	0.6	0.7 ± 7.0	0.6	0.6
MgO	3.2 ± 2.3	2.9	2.5	2.2 ± 3.3	1.9	2.0
Mn ₂ O ₃	0.2 ± 2.4	0.3	0.1	0.2 ± 3.5	0.3	0.1
Na ₂ O	0.1 ± 1.9	0.1	0.1	0.1 ± 4.6	0.1	0.1
SiO ₂	21.2 ± 3.4	-	-	13.4 ± 1.2	-	-
TiO ₂	0.4 ± 2.0	0.2	0.1	0.2 ± 1.7	0.2	0.1

Table 4. Recovery of constitute according to acid composition of SRM 1880a portland cement

Acid composition, Recovery (% , average ± STD, n=4)					
HCl	4.81 M	HCl	4.81 M	HCl	4.81 M
HNO ₃	1.26 M	HNO ₃	1.26 M	HNO ₃	1.26M
H ₃ PO ₄	1.18 M	HF	0.56 M		
HF	0.56 M				

Al	95.5 ± 1.0	88.2 ± 7.4	100.0 ± 1.9
Ca	97.6 ± 1.0	94.3 ± 1.3	96.0 ± 3.3
Cr	154.8 ± 1.7	100.7 ± 2.5	103.0 ± 2.7
Fe	108.4 ± 1.0	97.6 ± 0.4	101.0 ± 1.8
K	80.7 ± 1.2	101.8 ± 1.0	103.8 ± 0.2
Mg	107.2 ± 1.1	93.0 ± 1.0	97.8 ± 1.5
Mn	109.6 ± 1.0	96.0 ± 1.0	105.6 ± 1.9
Na	92.7 ± 2.9	110.9 ± 1.1	120.2 ± 3.8
P	95.5 ± 1.0	115.0 ± 9.1	97.5 ± 3.3
Si	91.9 ± 4.1	78.1 ± 7.2	0.35 ± 0.2
Sr	123.9 ± 1.7	91.0 ± 3.1	107.2 ± 3.1
Ti	106.4 ± 5.3	106.3 ± 1.8	93.7 ± 6.9

Table5. ICP-AES result according to sample preparation method for simulated cement waste form

	Microwave digestion	Acid extraction	extraction (%)
Al	14.3 ± 0.4	11.7 ± 4.2	81.8
Ca	234 ± 3.5	184 ± 3.1	78.6
Fe	10.7 ± 0.2	9.1 ± 0.2	85.0
Mg	8.7 ± 0.2	7.5 ± 0.1	86.2
Re	3.0 ± 0.1	2.5 ± 0.1	83.3

Table 6. ICP-AES result according to sample preparation method for simulated paraffin waste form

		B	Fe	Ni	Sr
Microwave digestion (mg/g ± % RSD, n = 4)		124 ± 17	0.38 ± 17	0.033 ± 17	0.018 ± 20
Acid extraction	HCl 10 ml HNO ₃ 20 ml	113(91%)	0.35(88%)	0.026(80%)	0.017(94%)