

회화온도 및 회화시간 변화에 따른 세슘의 휘발성 연구

최광순, 오세진, 김영복, 안홍주, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

nkschoi@kaeri.re.kr

1. 서론

한국원자력연구원은 2008년 12월까지 발생된 것을 기준으로 중·저준위 방사성폐기물 약 7000 드럼을 임시로 보관하여 관리하고 있다. 우리 연구원은 2014년부터 경주시 양북면 봉길리에 건설 중인 방사성폐기물 처분시설로 이송하기 위하여 준비하고 있다. 그 일환으로 교과부 고시 제2009-37호 '중·저준위 방사성폐기물 인도규정 고시'에서 ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{94}Nb , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{137}Cs , ^{144}Ce 및 전알파와 같은 14개 핵종의 방사능 세기를 위의 고시에서 요구하고 있다. 또한 방사성폐기물관리공단의 자체 인수기준을 충족하여야 한다.

고체 시료에 존재하는 ^{55}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{94}Nb , ^{99}Tc 및 전알파 핵종과 같은 비휘발성핵종의 방사능 세기를 측정하기 위하여 먼저 용액으로 만들어야 한다. 시료 양의 제한, 핵종의 처분 농도 제한치 충족 및 측정결과의 신뢰성을 높이기 위하여 시료를 용액으로 만들어 감마를 측정할 다음, 일정 양을 취하여 철, 니켈, 스트론튬, 니오븀 및 테크네튬과 같은 비휘발성 핵종 각각을 순차적으로 분리한 후에 방사능계측장비로 측정한다.

1978년부터 원자력발전으로 상업적 가동을 시작하여 운전 중에 발생하는 제염지, 비닐, 플라스틱 및 면류와 같은 가연성 폐기물을 크게 잡고체로 분류하여 혼합된 상태로 보관하여 왔다. 그러나 중·저준위방사성폐기물 처분 비용이 많이 소요되므로 비용을 절약하기 위하여 최근에 세분하여 각각을 분리하여 보관한다. 따라서 기존에 수립한 잡고체의 전처리방법을 세분하여 확립할 필요성이 대두되었다. 또한 우리 연구원도 혼합된 상태로 드럼에 보관하였던 잡고체를 개봉하여 잡고체 종류별로 세분한 다음 재포장 작업을 수행하고 있다.

따라서 본 연구에서는 비닐, 종이, 천 및 플라스틱과 같이 다양한 종류의 잡고체 중에서 먼저

종이 종류인 제염지를 회화할 때 회화온도 및 회화시간 변화에 따른 세슘의 휘발성을 조사하였다. 비방사성 시료의 세슘은 원자흡수분광기나 유도결합플라스마질량분석기로 측정하였으며, 방사성 시료는 감마분광기로 측정하였다. 회화할 때 그 흡음이 발생하거나 불꽃이 발생하지 않도록 하기 위하여 회화 온도는 200 °C부터 50 °C씩 순차적으로 650 °C까지 증가하여 각각의 온도에서 일정 시간 동안 유지하였다. 잡고체 종류에 따라 각각의 온도에서 회화하는 시간이 다르므로 각각의 잡고체 시료에 대한 회화시간을 확립하여야 한다. 그러나 비닐이나 플라스틱과 같은 시료는 표준물을 첨가할 수 없어 회수를 측정이 어려우므로 제염지 시료로 최종온도(450 °C)에서 회화시간 변화에 따른 세슘의 휘발정도를 측정하였다.

회화할 때 세슘의 휘발 정도를 확인 및 검증하기 위하여 실제 시료를 회화법과 침출법으로 전처리한 다음, 각각의 용액을 감마분광기로 측정하여 결과를 비교하였다.

2. 본론

2.1 실험

회화 방법으로 전처리할 때 세슘원소의 회수율을 측정하기 위하여 사용하지 않은 제염지 1장을 800 mL 용량의 비커에 넣고 Cs-137 또는 Cs 표준용액을 비커 벽에 닿지 않게 가하였다. 회화는 비커를 전기로에 넣고 순차적으로 온도를 상승하였다. 온도는 분당 5-10 °C로 상승하도록 조절하였으며, 최종적으로 450 °C에서 4시간 회화하였다. 회화가 잘 되지 않는 시료의 경우 450 °C보다 높은 온도에서 회화할 목적으로 500, 550, 600 및 650 °C에서 회화할 때 세슘의 휘발정도를 실험하였다. 또한 450 °C에서 회화시간 증가 (4, 8 및 12 시간)에 따른 세슘의 휘발성을 조사하였다.

약 0.6 g의 회분을 마이크로파 용해장치 용기로 옮기고 질산 6, 염산 3 및 HF 1 mL을 가하여 가열판에서 15분 동안 미리 반응시키고 식은 다음,

마이크로파 용해장치로 아래 조건처럼 작동하여 용액으로 제조하였다. 즉 290 W 4분, 400 W 10분, 300 W 1분 그리고 250 W 10분 장비를 작동하였다. 불용성 잔류물이 있으므로 분리하기 위하여 용해 용액을 눈금이 있는 50 mL 용량의 원심분리 튜브로 옮겼다. 원심분리기로 분리한 다음 용액을 새로운 원심분리 튜브로 옮기고 1 M 질산으로 20 mL 눈금까지 채웠다. 세슘은 AAS, ICP-MS 및 감마분광기로 측정하여 회수율을 계산하였다.

침출방법은 전기로를 사용하여 110 °C에서 시료를 건조한 다음, 혼합산 (1 M HNO₃-2.5 M HCl) 500 mL을 비커에 넣어 제염지가 용액에 잠긴 상태로 가열판 위에서 2시간 가열하여 방사성 핵종원소를 침출하였다[1]. 용액의 최종부피는 500 mL로 맞추는 다음, 감마분광기로 측정하였다.

2.2 결과 및 논의

세슘 표준용액으로 450-650 °C 범위에서 회화한 다음, ICP-MS로 측정한 회수율은 표 1에서 알 수 있듯이 450과 500 °C에서 각각 78.3±3.2 및 79.8±6.2%로 커다란 차이가 없었다. 그러나 550 °C에서 68.6%로 감소하였으며, 온도가 증가할수록 감소되는 양도 크게 증가하여 650 °C에서 33.5%이었다. 세슘 표준용액으로 450 °C에서 4, 8 및 12 시간 회화한 다음, ICP-MS로 측정한 회수율은 표 2에서 알 수 있듯이 81.7±3.8, 74.3±3.1 및 77.0±1.4%로 커다란 차이가 없었으나 평균 약 22.3%가 휘발되는 것을 확인하였다.

Table 1. Recovery of cesium depending on ashing temperature.

Temp. (°C)	Recovery (%)	SD
450	78.3	3.2
500	79.8	6.2
550	68.6	4.6
600	52.4	5.3
650	33.5	3.6

한편 제염지에 Cs-137과 세슘 표준용액을 각각 첨가하고 450 °C에서 4 시간 회화한 다음, 감마 및 ICP-MS로 측정한 회수율은 각각 46.3±1.2 및 59.1±1.9%로 약 53.7와 40.9% 정도가 휘발되었다. 감마와 ICP-MS 또는 AAS로 측정한 회수율이 약 10% 차이가 있으므로 원인 규명을 위한 추가 실험을 수행할 예정이다. 또한 세슘 휘발 결과의 신뢰성을 높이기 위하여 감마분광기로 측정한 자

료를 더 많이 생산할 수 있도록 지속적으로 실험할 계획이다.

Table 2. Recovery of cesium depending on time elapsed at 450 °C ashing.

Time elapsed (hr)	Recovery (%)	SD
4	81.7	3.8
8	74.3	3.1
12	77.0	1.4

회화할 때 세슘의 휘발을 확인 및 검증하기 위하여 방사성 시료를 회화 및 침출방법으로 각각 전처리한 다음 감마분광기로 측정하였다. 그 결과 비휘발성 핵종인 Co-57, Co-58, Co-60, Mn-54 및 Sb-125의 회화와 침출의 방사능 세기비는 1.3으로 1.0보다 높았으나, 휘발성 핵종인 Cs-134와 Cs-137은 약 0.6이었다. 즉 최종온도인 450 °C에서 4시간 동안 회화할 경우 세슘이 휘발되는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 세슘 회수율 실험의 결과와 일치하였다.

3. 결론

방사성폐기물 중에서 잡고체의 전처리 방법인 회화방법은 시료 농축효과가 높은 장점이 있으나 휘발성 원소의 손실 가능성이 높으므로 전처리할 때마다 세슘의 회수율을 확인하는 과정이 필요할 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 출연금 주요사업의 일환으로 수행하였음.

5. 참고문헌

[1] Method of Air Sampling and Analysis, James P. Lodge, Jr. Editor.
 [2] C. W. Sill, Volatility of cesium and strontium from a synthetic basalt, Nucl. & Chem. Waste Manage., 8(2), 97-105, 1988.