

Determination of major and minor elements in low and medium level radioactive wastes using closed-vessel microwave acid digestion

밀폐형 극초단파 산분해법을 이용한
중·저준위 방사성폐기물의 성분 원소 분석

Jeong-Jin Lee, Hyung-Yeal Pyo, Jong-Seon Jeon*,
Chang-Heon Lee, Kwang-Yong Jee and Pyung-Kook Ji**

Korea Atomic Energy Research Institute, DuckJin-dong 150, Yusung-gu, Daejeon

*ACT Co. LTD, Sinil-dong 1688-5, Daedeok-gu, Daejeon

**Nuclear Environment Technology Institute, DuckJin-dong 150, Yusung-gu, Daejeon

jjlee@kaeri.re.kr

이정진, 표형열, 전종선*, 이창헌, 지광용, 지평국**

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

*액트(주), 대전광역시 대덕구 신일동 1688-5번지

**원자력환경기술원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received September 15, 2004 / Approved November 19, 2004)

Abstract

The conditions are obtained for the decomposition of solid radioactive wastes, including ion exchange resin, zeolite, charcoal, and sludge from nuclear power plant. In the process of decomposing the radioactive wastes was used the microwave acid digestion method with mixed acid. The solution after acid digestion by the following method was colorless and transparent. Each solution was analyzed with ICP-AES and AAS and the recovery yield for 5 different elements added into the simulated radioactive wastes were over 94 %. The elemental analysis of destructive low and medium level radioactive wastes by the proposed microwave acid digestion conditions concerning the chemical characteristics of each radioactive waste are expected to be useful basic data for development of optimal glass formulation.

Key Words : Solid radioactive wastes, Microwave acid digestion, Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Pre-treatment, Vitrification technology

요약

원자력 발전소에서 발생하는 고체 방사성 폐기물인 이온교환수지, 제올라이트, 활성탄 및 슬러지

에 포함된 성분 원소 분석을 위한 산분해 조건을 확립하였다. 방사성 폐기물의 분해에는 혼합산을 이용한 밀폐형 극초단파 산분해법을 사용하였으며, 제안한 방법에 따른 산분해 후의 용액은 맑고 색이 없는 투명한 상태임을 확인할 수 있었다. 또한, 산분해 과정을 거친 각각의 용액 시료는 ICP-AES와 AAS를 사용하여 분석하였고, 모의 방사성 폐기물에 첨가한 5종의 금속 원소들은 94% 이상의 높은 회수율을 보여주었다. 화학적 특성을 고려하여 제안된 산분해 조건에 의해 용액화된 중·저준위 방사성 폐기물의 성분 원소 분석은 최적의 유리화 기술 개발을 위한 기초 자료로 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

중심단어 : 중·저준위 방사성 폐기물, 밀폐형 극초단파 산분해법, 유도결합플라즈마 원자방출분광기, 전처리, 유리화 기술

I. 서론

원자력 발전소에서 발생하는 폐수지, 폐필터 및 봉산농축폐액 등의 방사성 폐기물은 압축 또는 건조 과정을 거쳐 시멘트로 고화되거나 또는 파라핀으로 안정화 된 후 발전소 내 임시 저장고에 저장되고 있다 [1]. 국내 전력수요증가에 따라 원자력 발전소 건설이 증가 추세에 있으며, 방사성 폐기물의 발생량 및 누적량이 증가되고 있으므로 발생 초기 방사성 폐기물 부피의 최소화, 관리 비용 절감화는 물론 방사성 핵종의 환경으로의 유출을 철저히 방지시켜 영구 처분에 대한 안정성 확보를 위한 부동화에 중점을 두어 고체 방사성 폐기물의 처리 기술을 개발하여야 한다 [2]. 최근 들어 방사성 폐기물을 유리 또는 유리화 비슷한 물질로 전환시켜 유리 구조 내에 방사성 핵종을 가둠으로써 방사능 물질의 유출에 대한 안정성이 우수한 방사성 폐기물 유리화 기술이 활발히 연구되고 있다. 현재 국내 중·저준위 방사성 폐기물 발생자가 유리고화시설을 운영함에 있어 원자력 발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성 폐기물에 대한 유리화 공정의 최적화는 물론 최종 방사성 폐기물의 형태로 생성되는 유리 고화체의 화학적·물리적 안정성이 향상될 수 있는 최적의 유리 조성 도출에 대한 연구가 필요하다. 이를 해결하기 위한 방안으로 원전 운용 과정에서 발생하는 액체유출물과 원자로냉각재의 방사능 저감을 위해 사용되는 이온교환수지, 제올라이트 및 활성탄에 대한 사용 전 무기 성분원소와 각

분리 매질의 사용 후 생성 방사성 폐기물에 대한 성분원소의 정량을 위한 화학적 분석에 앞서 효과적인 전처리 과정이 필수적이다. 고체 시료의 용액화 방법에는 산분해법, 혼합산 추출법, 알칼리 용융법, 가압 용기 분해법, 극초단파 산분해법 등이 있으며, 이 중 국부가열과 산의 소모량 감소, 신속한 전처리 시간, 높은 회수율 및 다수의 시료를 동시에 처리 가능한 장점을 가지고 있어 널리 사용되고 있는 극초단파 산분해법을 사용한 효과적인 전처리 과정이 고려되었다 [3,4].

본 연구에서는, 사용 전 이온교환수지, 제올라이트 및 활성탄의 분리 매질을 산의 종류와 양, 분해 시간과 온도 등의 변화에 따른 분해된 용액의 상태를 검토하였고, 선정된 방법으로 모의 방사성 폐기물을 분해한 후 첨가한 5종의 금속원소 회수율을 확인함으로써 각 유형별 분리 매질에 대한 산분해 방법을 제안하였으며, 이 분해 조건을 원자력 발전소에서 발생한 방사성 폐기물에 적용해 보았다. 또한, 용액화된 유형별 방사성 폐기물의 성분원소 분석을 수행하였으며 이를 통하여 유리 고화체의 안정성을 극대화시킬 수 있는 최적의 유리 조성 개발을 위한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

II. 실험

가. 기기

모의 방사성 폐기물에 투입된 Fe, Ni, Re 및 Sr의 분

석은 ICP-AES(JOBIN YVON Model JY 50 P, France)를 사용하였으며, 성분원소에 대한 ICP-AES의 측정 조건과 파장은 표 1에 나타내었다. Cs의 농도는 AAS(Perkin Elmer Model 3100, USA)를 사용하여 측정하였고 측정 파장은 Cs (582.0 nm), K (766.5 nm), Li (670.8 nm), Na (589.0 nm)이다. 산분해 후 용액화 된 방사성 시료의 분석을 위해서는 glove box에 내장되어 있는 ICP-AES(Thermo Jarrell Ash, IRIS Shielding Spectrometer, USA)를 사용하였다.

고체 방사성 폐기물의 분해를 위해 진동수가 2450 MHz에서 작동되도록 제작한 milestone (Model Ethos Plus)의 밀폐형 극초단파 산분해 장치를 사용하였다. 100 ml 용량인 TFM (trifluoromethylene) 산분해 용기 10개를 장착할 수 있는 HPR-1000/10S 로터를 사용하였으며, 작동 최대 압력과 온도는 각각 100 bar(1500 psi), 300 °C이다. 사용하기 전의 모든 산분해 용기에 70 % HNO₃ 5 ml를 넣고 400 watt에서 10분 동안 극초단파를 조사하여 세척하였고, 세척 후의 최종 부피를 20 ml로 하여 ICP-AES와 AAS로

분석하였으며 TFM 산분해 용기로부터 산분해를 진행하는 동안 시료로 분석 대상 원소가 침출될 가능성이 없다는 것을 확인한 후 본 실험에 사용하였다. 방사성 안전 작업을 위하여 극초단파 산분해 장치는 차폐 시스템인 글로브박스 내부에 넣어 사용하였다.

나. 시약 및 용액

모든 시료의 분해 실험에는 HNO₃(Fisher, Trace Metal Grade, 70 %), HCl(Merck, GR, 32 %), H₂O₂(Merck, Pro analysis, 30 %) 및 HF(Merck, Pro analysis, 48 %)를 사용하였고, 첨가한 금속원소 Cs, Fe, Ni, Re 및 Sr은 ICP-AES용 표준용액(Spex plasma standard, 1000 µg/mL, 2 % nitric acid solution)을 사용하였다.

전기 전도도가 18 MΩ 이상인 고순도 증류수 (Millipore milli-Q)는 극초단파 산분해 용기를 70 % HNO₃에 세척한 후의 마지막 세척에 사용하였고, 분해한 시료의 최종 부피를 25 ml 용량(비방사성 시료, 모의 방사성 폐기물 시료) 또는 20 ml 용량(방사성 폐기물 시료)으로 맞추기 위해 사용하였다.

Table 1. Operating conditions of the ICP-AES.

System	Simultaneous type
Focal length	0.5 m 0.38 m
Mounting	Paschen Runge
Grating	1200 grooves/mm (Jobin Yvon) 52.6 grooves/mm (Thermo Jarrell ash)
Torch	Fassel type
Nebulizer	Meinhard TR 50-C1
Spray chamber	Scott type (Jobin Yvon) Cyclon type (Thermo Jarrell ash)
Outer gas flow	12 L/min
Sheath gas flow	G1 : 0.2 L/min, G2 : 0.6 L/min
Injector gas flow	0.4 L/min (Jobin Yvon) 0.81 L/min (Thermo Jarrell ash)
Sample uptake rate	1 mL/min (Jobin Yvon) 1.85 mL/min (Thermo Jarrell ash)
Incident power	1000 W
Integration time	5 × 0.5
Observation height	15 mm above the loading coil
wavelength (nm) of elements	Al (308.215), B (208.959), Ca (317.933), Co (228.616), Cr (205.552), Cu (324.754), Fe (259.940), Mg (279.553), Mn (257.610), Ni (231.604), Si (251.611), Zn (213.856)

다. 시료

비방사성 시료인 양이온(NRW-100)과 음이온(NRW-600) 및 혼합(NRW-37) 이온교환수지는 액체 폐기물에 존재하는 방사성 핵종을 제거하기 위한 것으로서 실제 원전에서 사용하는 것과 동일한 것을 purolite로부터 구입하였으며, 각각의 이온교환수지에 대한 화학적 특성을 표 2에 나타내었다. 제올라이트와 활성탄은 현재 원전에서 사용하는 것 중 일부를 제공받았다. 실험에 사용된 모든 시료는 110 °C에서 3시간 정도 건조시켜 실온에 보관하면서 분해 실험에 사용하였다.

제안된 극초단파 산분해법을 이용한 유형별 방사성 폐기물의 용액화에 대한 적합성 여부를 판단하기 위한 모의 방사성 폐기물은 건조된 비방사성 시료 0.05 g 또는 0.1 g에 금속원소 표준물 5종(Cs, Fe, Ni, Re 및 Sr)을 각각 250 µg 씩 투입하여 제조하였다.

액체 방사성 폐기물 내의 핵종 포집을 위해 사용된 양이온, 혼합 이온교환수지 (저준위, 고준위)는 울진

Table 2. Typical chemical characteristics of three different ion exchange resins.

	Anion exchange resin (NRW-600)	Cation exchange resin (NRW-100)	Mixed resin (NRW-37)
Functional groups	R-(CH ₃) ₃ N ⁺	R-SO ₃ ⁻	R-(CH ₃) ₃ N ⁺ / R-SO ₃ ⁻
Ionic form	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻ / H ⁺
Total capacity	1.1 meq/ml	1.8 meq/ml	H ⁺ form : 1.8 meq/ml OH ⁻ form : 1.0 meq/ml
Bead size (mesh)	16 - 40	16 - 40	16 - 40
pH limit	None	None	None
Metals content (mg/dry kg) max	Na + K : 40 Fe : 50	Na + K : 20 Fe : 100	Na + K : 30 Fe : 80

2발전소, 활성탄은 영광 2 발전소, Cs 선택성 제올라이트와 원심분리기 슬러지는 영광 3발전소로부터 제공받았다. 방사성 폐기물은 110 ℃에서 3시간 정도 건조시켜 실온에 보관하면서 용액화 실험에 사용하였으며, 건조된 시료 자체에서 발생하는 정전기를 최대한 줄이기 위하여 무게 측정 시에 알루미늄 호일을 이용한 무게 접시와 종이 수저를 사용하였고, 방사성 시료의 비산에 의해 넓은 영역으로 방사능 오염이 되는 것을 방지하기 위하여 윗부분에 접착면이 있는 크린 매트를 사용하였다.

라. 시료의 분해

원자력 발전소의 사용 전, 후 이온교환수지, Cs 선택성 제올라이트 및 활성탄의 분리 매질과 원심분리기 슬러지의 성분 원소 정량을 위한 분해 조건은 시료의 양, 산의 종류와 양, 산분해 온도와 압력 및 산분해 시간 등의 다각적인 검토에 의하여 도출하고자 하였다. 이온교환수지 중 아민 작용기를 가지고 있어 산과의 반응이 가장 어려운 음이온교환수지(표 2)의 산분해 조건을 다양한 종류의 이온교환수지에 보편적으로 적용하고자 하였고, 플라스틱이나 폴리머의 산분해 온도가 220~250 ℃인 점을 고려하였다. SiO₄ 와 AlO₄ 사면체로 이루어진 다공성 알루미늄 실리케이트 결정을 기본 구조로 갖는 무기이온교환수지인 Cs 선택성 제올라이트의 완벽한 분해를 위해 HF의 양을 적절히 조절하여 F⁻ 이온과 제올라이트의 성분 원소가 착화합물을 이루지 않도록 하는데 주안을 두었다. 다양한 세공구조를 가진 탄소로서 무정형인 활성탄은 열적으로 안정한 구조를 형성하고 있어 극초

단과 산분해법을 두 번 반복하여 완전히 분해하고자 하였다.

0.05 g 또는 0.1 g의 시료를 산분해 용기에 넣고 혼합산을 첨가한 다음 저온에서 가열하여 시료와 산의 반응이 일어나도록 30분 정도 방치하였다. 1회 산분해 시 4개의 산분해 용기를 사용하였으며, 그 중 1개의 산분해 용기에는 온도 감지기를 꽂아 분해 실험을 진행하는 동안 산분해 용기 내의 온도 변화를 관찰할 수 있게 하였다. 분해 실험에 사용된 밀폐형 극초단파 산분해 장치(closed-vessel microwave acid digestion system)로부터 출력되는 에너지가 400 watt 일 때 실온에서 240 ℃ 까지 산분해 온도를 상승 시키는데 적합하였고, 각 시료의 산분해 온도에 도달하기 위한 시간(Ramping time, R)과 등은 상태에서 일정 시간(Soaking time, S)을 유지하여 산분해 하였다. 각 시료의 분해가 완료된 후 산분해 용기의 온도를 실온으로 낮추고 후드 안에서 발생된 가스를 제거하였으며, 완벽한 용액화의 판단을 위해 50 ml 원심분리관에 옮기고 원심분리한 후 플래시 및 레이저 포토미터로 확인하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

가. 산분해 조건 도출

1) 이온교환수지(음이온, 양이온, 혼합)

음이온교환수지 0.1 g의 분해를 위해 대부분의 유기물을 산화시키는 HNO₃ 12 ml를 사용하였고, 밀폐형 극초단파 산분해 장치의 조건을 180 ℃ (R : 10 min / S : 5 min), 220 ℃ (R : 5 min / S : 5 min)로 설

정하여 분해 실험을 진행한 결과, 음이온교환수지 입자가 완전히 분해되지 않고 남아 있었다. 음이온교환수지의 1회 처리량과 산의 양은 고정시키고 HNO₃의 산화력을 증가시켜 주기 위해 산분해 온도에 변화를 주어 220 °C에서 240 °C로 증가 (180 °C (R : 10 min / S : 5 min), 200 °C (R : 5 min / S : 5 min), 240 °C (R : 5 min / S : 5 min))시켜 가면서 분해 실험을 수행하였다. 분해 반응이 끝난 후 용액은 육안으로 관찰하였을 때 음이온교환수지가 완전히 분해되어 투명한 상태였으나, 25 ml 부피 플라스크에 희석해 실온에 하루 정도 방치하면 용액이 뿌옇게 변하고 흰색 부유물이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 산분해 온도인 240 °C에서의 유지 시간을 5분 간격으로 (5분, 10분, 15분..) 40분 까지 증가시키고 산분해의 결과에 영향을 미칠 수 있는 나머지 조건은 변화시키지 않은 상태에서 산분해를 했을 경우 용액이 뿌옇게 되었다.

산분해 용기 내의 급격한 압력 변화를 줄이기 위해 산분해 온도를 단계적으로 상승시켜 산분해 하는 방법 보다 240 °C까지 온도를 급격히 올리는 것이 극초단파 산분해 장치로부터 출력되는 에너지를 효율적으로 사용할 수 있을 것이라 판단되어 표 3의 MWD(Microwave digestion) 1과 같은 조건으로 산분해하였다. 산분해한 용액을 25 ml 부피 플라스크에 희석해 실온에 하루 정도 방치했을 때 전체 수용액이 맑고 투명했을 뿐만 아니라, 원심 분리에 의해 층이 분리되지 않는 것은 음이온교환수지가 완벽하게 분해된 것을 나타낸다. 온도를 조절하여 산분해하는 MWD 1과 함께 극초단파 산분해 장치로부터 출력되는 에너지를 조절하여 산분해하는 MWD 2로 전환하여 음이온교환수지를 용액화하였다. 표 3에 나

타낸 MWD 1, MWD 2는 음이온교환수지 뿐만 아니라 양이온 및 혼합이온교환수지를 분해하는데 적용할 수 있었다.

비방사성 음이온교환수지의 반복적인 실험을 통하여 확립된 산분해 조건에 근거하여 모의 방사성 이온교환수지와 페이온교환수지 (양이온, 혼합 - 저준위, 고준위) 0.10 g은 온도 감지기를 제거하여 조작이 편리한 이점을 갖는 MWD 2를 사용하여 용액화 하였으며, 맑고 투명한 용액이 되는 것을 확인하였다.

2) Cs 선택성 제올라이트

Cs 선택성 제올라이트 0.05 g의 분해 실험을 위한 혼합산으로서 HNO₃, HCl(제올라이트에 결합되어 있을 금속 원소의 분해를 위해) 및 HF(제올라이트의 실리케이트(SiO₂)를 분해하기 위해)를 6 : 2 : 0.5의 조성비로 하여 사용하였다. 산분해 조건을 이온교환수지에 대한 산분해 조건인 170 °C (R : 5 min), 230 °C (R : 5 min / S : 10 min)으로 하여 분해 실험을 한 경우, 육안으로 보기에는 제올라이트 알갱이가 모두 사라졌지만 용액이 약간 탁해 보였다. 이 용액을 25 ml 용량으로 희석하여 원심 분리한 결과, 두 층으로 분리되었으며 하부는 흰색의 젤상이 형성되는 것을 볼 수 있었다. DC-Arc AES의 측정으로부터 이는 과량의 HF으로 인하여 제올라이트의 분해에 사용되지 않고 남아 있는 F-가 Ca, Al 등과 착화합물을 형성했기 때문이다[5]. 제올라이트의 성분 원소와 착화합물을 형성하고 있는 과량의 HF을 제거하기 위해 과량의 H₃BO₃로 여러 번 처리하거나 극초단파 산분해 장치로 처리하였으나 이미 형성된 착화합물을 제거할 수 없었다. Essling에 의해 제안된 제올라이트의 분해 법[6]으로부터 제올라이트 0.05 g에 물 6 ml, HNO₃ 3

Table 3. Acid mixtures and reaction condition for decompositions of non-radioactive, stimulated radioactive, and radioactive ion exchange resin.

	Stage	MWD 1 Temperature control	MWD 2 Power control
Reagents	1	12 ml HNO ₃	12 ml HNO ₃
Digestion time (min)	1	20	25
Temperature (°C)	1	170(5), 240(5), 240(10)	-
Power (watt)	1	-	290(4), 400(10), 300(1), 250(10)

The numbers in the parenthesis are minutes.

ml 및 HF 0.25 ml를 첨가하고 표 4의 MWD 1 조건으로 분해한 결과 입자가 모두 분해되었고, 최종 부피를 25 ml 용량으로 한 후 원심 분리를 한 결과 층이 분리되지 않는 것으로부터 이는 제올라이트를 분해하는 적합한 방법이라 여겨진다. 산분해 온도를 230 ℃까지 높이려고 했지만 실제 산분해 온도는 200 ℃ 정도로 유지되었으며, 이는 HNO₃ 보다 끓는 점이 낮은 H₂O가 많은 것에 기인한다.

비방사성 제올라이트의 반복적인 실험을 통하여 확립된 산분해 조건에 근거하여 모의 방사성 제올라이트와 방사성 제올라이트를 표 4의 MWD 2로 분해하였다. 용액화된 제올라이트의 성분 원소를 ICP-AES와 AAS로 분석하기 위하여 기기의 시료 도입부를 손상시키는 HF의 함량을 줄이기 위해 다시 10배 희석하였다.

3) 활성탄

활성탄 0.05 g의 분해를 위해 HNO₃ 12 ml와 H₂O₂ 2 ml를 첨가하고, HNO₃의 산화력을 증가시켜 주기 위해 산분해 온도를 200 ℃에서부터 240 ℃까지 변화시켰다. 산분해가 완료된 후에도 활성탄 입자들이

남아 있어 시료의 양을 0.04 g으로 줄이고, 반복 실험한 결과 분해되지 않고 활성탄이 남아 있는 경우가 대부분이었지만, 일부는 활성탄 입자가 모두 분해되어 맑고 투명한 용액이 되었다. 활성탄을 같은 산분해 조건으로 분해 실험을 하였음에도 불구하고 매 실험마다 극초단파 산분해 장치로부터 출력되는 에너지가 산분해 온도로 상승시키는 과정에서 같은 단계에서 40 ~ 100 watt 정도 차이가 나는 것을 볼 수 있었다. 이로부터 극초단파 산분해 장치의 온도를 일정하게 유지(temperature feedback control)하는 것보다 극초단파로부터 출력되는 에너지는 일정(power control)하게 유지하는 것이 실험 결과의 재현성 측면에서 볼 때 활성탄을 분해하는데 적합한 방법이라고 판단된다. 분해되지 않고 남아있는 활성탄의 완벽한 분해를 위해서 한 번의 산 분해가 끝난 후 H₂O₂ 1 ml를 첨가하고 표 5에 있는 방법으로 다시 한 번 분해 하였으며 그 결과, 활성탄이 모두 분해되었고 무색의 맑고 투명한 용액이 되었다.

활성탄을 분해하여 투명한 용액으로 만드는 산분해 조건은 비방사성 시료로 반복적인 실험을 통하여

Table 4. Acid mixtures and reaction condition for decompositions of non-radioactive, and radioactive zeolite.

	Stage	MWD 1 Temperature control	MWD 2 Power control
Reagents	1 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)		-	290(4), 400(10), 300(1), 250(10)

The numbers in the parenthesis are minutes.

Table 5. Acid mixtures and reaction condition for decompositions of non-radioactive, and radioactive activated carbon.

	Stage	Microwave digestion procedure
Reagents	1 2	12 ml HNO ₃ , 1 ml H ₂ O ₂ 1 ml H ₂ O ₂
Digestion time (min)	1 2	50 50
Power (watt)	1 2	250(10), 400(9.5), 280(0.5), 230(17), 210(13) Repeat one

The numbers in the parenthesis are minutes.

확립하였고, 이 조건에 근거하여 모의 방사성 활성화탄과 방사성 활성화탄 0.05 g이 HNO₃ 12 ml와 H₂O₂ 2 ml를 사용하여 분해되는 것을 확인할 수 있었다.

4) 슬러지

원자력 발전소의 원심분리기 슬러지는 중·저준위 폐기물로서, 비방사성 시료의 예비 실험 없이 분해 실험에서는 영광 3 발전소의 원심분리기에서 발생된 폐슬러지를 제올라이트와 유사한 조건으로 산분해하였다. 0.05 g의 슬러지를 H₂O 6 ml, HCl 3 ml 및 HF 0.25 ml와 함께 산분해 용기에 넣고 표 6에 나타낸 조건으로 분해 실험을 진행하였다. 슬러지가 모두 분해되지 않고 다량 남아 있어 HNO₃ 3 ml를 첨가하여 같은 조건으로 다시 산분해 한 결과, 원심분리 후에도 잔여물이 없는 투명한 용액이 되는 것을 확인하였다.

나. ICP-AES와 AAS의 측정 결과

비방사성 시료의 용액화에 적용된 밀폐형 극초단파 산분해법을 사용한 분해 조건은 모의 방사성 폐기물에 첨가된 Cs, Fe, Ni, Re 및 Sr의 금속원소 회수율을 분석함에 따라 방사성 폐기물에서의 적용을 위한 적합성을 평가하였다. 비방사성 시료를 사용하여 확립된 분해 조건에 의해 모의 방사성 폐기물을 용액화하

였으며, 입자가 모두 분해되어 맑고 투명한 상태에서 ICP-AES와 AAS의 측정을 통한 총 5종의 금속원소 회수율을 표 7에 나타내었다. 밀폐형 극초단파 산분해법에 의해 용액화된 모의 음이온교환수지에 휘발성 원소인 Re 및 관심 대상 원소 5종의 금속원소에 대한 회수율은 94 % 이상이였으며, 제올라이트와 활성화탄의 경우에도 비슷한 경향을 보였다. 이는 성분원소의 손실이 매우 작고 조작이 간편한 방사성 폐기물의 용액화를 위한 산분해 조건이 도출되었음을 나타낸다.

5종의 비방사성 시료와 6종의 방사성 폐기물에 대한 분해 실험을 수행하였으며, 총 11종의 시료에 대한 주요 성분 원소 측정 결과를 표 8에 나타내었다. 방사성 폐수지(양이온, 혼합)는 Al을 비롯한 모든 성분 원소의 농도가 비방사성 시료에 비해 매우 높으며, 방사성 폐기물 중 활성화탄과 제올라이트는 각각 Al, Ca, Si, Zn과 Ni, Si, Zn의 농도가 사용하기 전의 시료 농도가 비슷하고 나머지 원소의 농도는 높게 나타났다.

IV. 결론

원자력 발전소에서 발생하는 고체 방사성 폐기물의 처리 기술로서 최근 유리화 기술이 활발히 연구되고

Table 6. Acid mixtures and reaction condition for decompositions of radioactive sludge.

	Stage	Microwave digestion procedure
Reagents	1	6 ml H ₂ O, 3 ml HCl, 0.25 ml HF 3 ml HNO ₃
	2	
Digestion time (min)	1	25
	2	
Power (watt)	1	250(4), 400(10), 280(1), 230(1), 210(10) Repeat one
	2	

The numbers in the parenthesis are minutes.

Table 7. Recovery of 5 metals in simulated radioactive ion exchange resin.

Element	1	2	3	AVG ± RSD
Cs (%)	102.22	98.00	103.11	101.11 ± 2.70
Fe (%)	95.80	100.40	102.00	99.40 ± 3.24
Ni (%)	99.60	102.40	100.40	100.80 ± 1.43
Re (%)	98.40	103.60	100.00	100.67 ± 2.65
Sr (%)	94.80	98.00	97.40	96.73 ± 1.76

Table 8. ICP-AES and AAS results of non- and radioactive wastes(n=4). (unit: $\mu\text{g/g}$, *: mg/g (AVG \pm RSD))

	Activated carbon		Anion resin	Cation resin		Mixed resin			Sludge	Zeolite	
	used	raw	raw	used	raw	used		raw	used	used	raw
						low level	high level				
Al	149 \pm 28	0.3 \pm 137*	32 \pm 7	225 \pm 26	1.6 \pm 86	158 \pm 106	1.3 \pm 168*	114 \pm 99	14 \pm 5.0*	78 \pm 5.4*	32 \pm 13*
B	1.0 \pm 3.8*	11 \pm 200	25 \pm 22	303 \pm 3.1	13 \pm 88	15 \pm 30	236 \pm 7.9	7.8 \pm 55	767 \pm 4.0	602 \pm 4.6	26 \pm 22
Ca	357 \pm 14	0.4 \pm 15*	1.9 \pm 5	376 \pm 9.1	13 \pm 28	90 \pm 145	19 \pm 2.6*	58 \pm 59	3.3 \pm 12*	13 \pm 3.9*	5.0 \pm 5*
Co	5.8 \pm 9.6	N.D	12 \pm 27	4.1 \pm 7.7	N.D	1.3 \pm 9.9	0.9 \pm 16	4.1 \pm 63	184 \pm 4.2	6.4 \pm 36	12 \pm 2
Cr	12 \pm 37	N.D	N.D	2.9 \pm 49	N.D	2.4 \pm 38	7.5 \pm 104	N.D	3.0 \pm 13	16 \pm 22	N.D
Cu	38 \pm 12	N.D	N.D	12 \pm 19	N.D	14 \pm 21	20 \pm 27	N.D	8.6 \pm 9.4*	14 \pm 4.7	N.D
Fe	757 \pm 22	38 \pm 34	19 \pm 8	542 \pm 4.6	13 \pm 16	74 \pm 95	778 \pm 78	15 \pm 19	421 \pm 6.4*	19 \pm 5.4*	19 \pm 8*
K	172 \pm 27	N.D	N.D	5.2 \pm 3.2*	N.D	200 \pm 9.9	3.9 \pm 10*	N.D	2.4 \pm 6.6*	15 \pm 4.3*	N.D
Li	7.9 \pm 33	N.D	N.D	119 \pm 2.6	N.D	5.8 \pm 25	76 \pm 8.0	N.D	19 \pm 17	23 \pm 4.7	N.D
Mg	120 \pm 25	N.D	3.0 \pm 16	16 \pm 1.1*	7.5 \pm 16	41 \pm 150	10 \pm 3.7*	39 \pm 63	5.0 \pm 7.9*	5.4 \pm 6.6*	3.0 \pm 16*
Mn	9.1 \pm 136	N.D	N.D	133 \pm 2.0	N.D	1.4 \pm 109	259 \pm 3.3	N.D	5.3 \pm 5.5*	89 \pm 10	N.D
Na	162 \pm 49	N.D	N.D	38 \pm 3.0*	N.D	131 \pm 124	22 \pm 4.1*	N.D	1.7 \pm 17*	18 \pm 1.3*	N.D
Ni	26 \pm 123	7.6 \pm 10	N.D	57 \pm 2.8	3.2 \pm 22	3.4 \pm 9.9	3.0 \pm 33	4.6 \pm 28	26 \pm 7.4*	9.4 \pm 4.7	20 \pm 38
Si	300 \pm 15	0.7 \pm 97*	294 \pm 8	64 \pm 15	55 \pm 49	324 \pm 117	4.0 \pm 170*	N.D	43 \pm 5.6*	240 \pm 5.5*	294 \pm 8*
Zn	26 \pm 36	65 \pm 15	149 \pm 23	145 \pm 1.1	25 \pm 33	1.0 \pm 76	14 \pm 26	17 \pm 164	9.0 \pm 5.0*	70 \pm 15	149 \pm 22*

있으며 최적의 유리 조성 개발을 위해서는 방사성 폐기물의 성분 원소를 파악하는 것이 무엇보다 우선시 되어져야 한다. 이를 효과적으로 확인하기 위한 방법으로 밀폐형 극초단파 산분해 장치(closed-vessel microwave digestion system)를 사용하여 각 유형별 방사성 폐기물에 대한 분해 조건을 확립하였다. 모의 방사성 폐기물에 첨가한 5종의 금속 원소 회수율이 94% 이상으로 나타나 방사성 폐기물인 이온교환수지, 제올라이트, 활성탄의 분해에 적합하다고 판단된다. 확립된 분해 조건에 의해 용액화된 비방사성 시료와 방사성 폐기물의 성분 원소의 농도 비교 결과는 각각의 성분 원소와 유리고화체 조성과의 상관 관계를 유추하여 최적의 유리 조성을 개발하는데 기초 자료로 활용될 수 있을 것이라 기대된다.

참고문헌

1. J. Y. Kim, C. H. Chung, H. J. Choi and C. L. Kim, "A Study on Leaching Characteristics of Paraffin Waste form Including Boric Acid" Journal of the Korean Nuclear Society, 32(1), 10-16(2000)

2. Vitrification of Low-Level Radioactive Waste, EPRI Report, TR-105912(1996)
3. I. Rodushkin, T. Ruth and A. Huhtasaari, "Comparison of Two Digestion Methods for Elemental Determinations in Plant Material by ICP Techniques" Analytica Chimica Acta, 378, 191-200(1999)
4. E. Veschetti, D. Maresca, C. Cutilli, A. Santarsiero and M. Ottaviani, "Optimization of H₂O₂ Action in Sewage-sludge Microwave Digestion using Δ Pressure vs. Temperature and Pressure vs. Time Graphs" Microchemical Journal, 67, 171-179(2000)
5. H. M. Kingston and S. J. Haswell, Microwave-Enhanced Chemistry, pp. 292-296, American Chemical Society, Washington, DC(1997)
6. A. M. Essling, E. A. Huff and D. G. Graczyk, Innovative Methods for Inorganic Sample Preparation, Argonne National Laboratory Report, ANL/ACL-92/1(1992)