

중성자 방사화분석법을 이용한 소각로 바닥재의 원소분석

문중화* · 강상훈 · 김선하 · 정용삼
한국원자력연구소 하나로이용기술개발부
(2003. 7. 25. 접수, 2003. 8. 27 승인)

Elemental Analysis of Bottom Ash from Incinerator by Neutron Activation Analysis

Jong-Hwa Moon*, Sang-Hoon Kang, Sun-Ha Kim and Young-Sam Chung

HANARO Utilization Technology Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin-dong, Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea
(Received Jul. 25, 2003, Accepted Aug. 27, 2003)

요 약 : 도시 생활폐기물의 소각로에서 발생하는 바닥재중의 무기원소 함량을 중성자 방사화분석법으로 결정하였다. D도시 소각장에서 월별로 채취한 바닥재 시료를 5 mm 크기의 체로 거르고 오븐에 건조한 후, 막자사발로 분쇄하였다. 시료는 한국원자력연구소의 하나로 연구용 원자로에서 NAA #1 조사공을 사용하여 중성자 조사하였으며, 조사된 시료는 HPGe-감마선 분광분석장치를 사용하여 방사능을 측정하였다. 측정된 핵종의 방사능으로부터 방사능 생성식과 핵 데이터를 적용하여 As, Cr, Cu, Fe, Mn, Sb 및 Zn을 포함한 33종의 원소를 정량하였다. 또한 미국표준기술원의 인증 표준물질을 동시에 분석하여 품질관리를 하였다.

Abstract : Inorganic elemental content of bottom ash generated from municipal solid waste incinerator was determined by neutron activation analysis. Bottom ash samples were collected monthly from incinerator located in city D, strained out by the 5 mm sieve, dried by oven and pulverized by agate mortar. The samples were irradiated at NAA #1 irradiation hole in HANARO research reactor of Korea Atomic Energy Research Institute and the irradiated samples were measured by HPGe-gamma-ray spectrometer. From the activity of measured nuclides, 33 elements including As, Cr, Cu, Fe, Mn, Sb and Zn were determined applying activity creation formula and nuclear data. The quality control was conducted by simultaneous analysis with NIST standard reference materials.

Key words : Incinerator, bottom ash, elemental analysis, NAA, quality control

1. 서 론

근래에 도시 생활폐기물의 처리는 재활용과 매립 방법에서 재활용과 소각 후, 소각재 매립방법으로 바뀌어 가고 있으며 환경부에서도 폐기물 관리방향 및 정책에

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-8534 Fax : +82+(0)42-868-8448
E-mail : jhmoon1@kaeri.re.kr

있어서 우선 순위를 발생억제, 재이용, 재활용, 소각, 매립으로 두고 있다¹. 소각로에서 발생하는 소각재는 하부바닥에서 수거되는 바닥재와 사이클론이나 백필터 등의 집진장치에서 수거되는 비산재의 형태로 소각량의 약 15% 수준까지 감량 효과를 얻을 수 있는데, 현행의 폐기물관리법에서 비산재는 다량의 중금속을 포함하기 때문에 용출실험에 관계없이 지정폐기물로 구별하여 관리하고 있으나, 바닥재는 용출실험 결과에 따라 최종처분 방법이 결정된다. 일반적으로 비산재에서는 휘발된 중금속들이 다시 응축되어 As, Cd, Pb, Hg, Zn 등의 휘발성 중금속이 다량 회수되며, 바닥재에서는 휘발성이 적은 Cr, Cu, Sb 등의 중금속 등이 많이 회수된다². 현재 여러 선진국에서는 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 있다³. 유럽에서는 소각에 의해 감량화가 된 소각재를 도로건설의 노반재나 시멘트 콘크리트 및 아스팔트 콘크리트의 골재로서 바닥재 발생량의 60-90%를 적극적으로 재활용하고 있다.^{4,5} 2001년 현재 우리나라의 생활폐기물 배출현황을 보면 48,499 톤/일로 전년 대비 4.4% 증가하였으며, 가연성과 불연성 폐기물이 각각 83.7%와 16.3%였고, 1인당 1.01 kg/일의 생활폐기물을 배출하고 있다¹. 이중 매립과 소각에 의해 각각 43.3%와 13.6%를 처리하고 있으며, 43.1%를 재활용하고 있다. 바닥재의 평균 구성성분은 CaO(42.2%), Al₂O₃(15.0%), SiO₂(10.4%), Cl(6.4%), Na₂O(6.3%), SO₃(5.0%), MgO(4.1%) 순으로 알려져 있으며 대부분 용출시험이나 전처리 등을 통한 분석결과를 산출해 내고 있다⁶. 하지만 용출시험이나 전처리 전에 바닥재 자체의 중금속이나 유해원소 등의 평균 구성성분을 먼저 밝히는 것은 중요한 사안이며, 또한 AAS, ICP-AES, ICP-MS 등에서 분석이 쉽지 않았던 Cl 등의 특정원소에 대해서도 좋은 측정분석자료를 제공할 수 있어야 되기 때문에, 본 연구에서는 고체시료분석의 경우에 비파괴, 동시다원소 및 고감도 분석의 강점을 갖고 있는 중성자 방사화분석법^{7,8}을 이용하여 도시 생활폐기물 소각로에서 발생하는 바닥재중의 주성분들의 함량범위와 유해원소 및 미량원소 등 총 30여 종에 대한 농도수준을 평가하고자 하였다. 분석자료는

바닥재의 유해성과 재활용 가능성을 평가하는 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

2. 실험

2.1. 시료채취 및 준비

소각로에서 발생한 바닥재 저장고로부터 시료를 인출하기 위해 1 m 길이의 소각재 채집기를 제작하여 2002년 8월부터 12월까지 D도시의 생활폐기물 소각로에서 매월 1회에 1 kg 정도의 바닥재를 채집하였다. 채집된 시료는 Fig. 1에 보인 바와 같이 일차적으로 체를 사용하여 5 mm 크기 이하로 선별하였다. 선별된 시료는 100 °C의 오븐에서 2시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후 막자사발(12-950C, Fisher)을 이용하여 분쇄하였으며, 200 μm의 체로 한번 더 구분하여 최종 분석시료로 준비하였다. 준비된 시료는 단 수명 핵종과 중·장 수명 핵종 분석용으로 나눠 세정한 1 mL들이 폴리에틸렌 캡슐에 넣고 밀봉한 뒤 조사용기에 넣고 중성자 조사 준비를 완료하였다. 시료의 무게는 단 반감기용 시료는 약 3 mg, 장 반감기 시료는 약 100 mg 정도로서 조사과정중의 손실을 고려하여 조사 후 계측 전에 화학저울(Mettler, readability 1μg)로 정확히 칭량하였다.

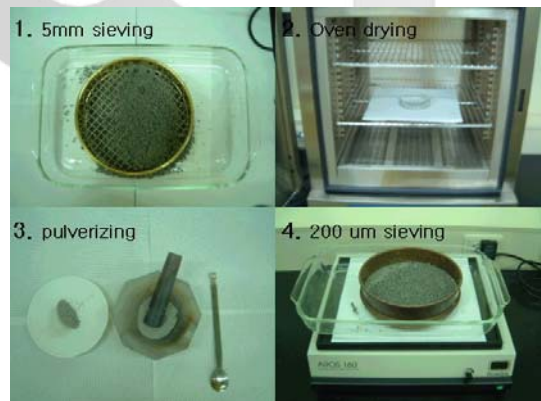


Fig. 1. Sample preparation of bottom ash for neutron activation analysis.

2.2. 중성자 조사 및 감마선 측정

바닥재 시료의 방사화를 위한 중성자 조사는 한국 원자력연구소의 하나로 연구용 원자로 시설중의 하나인 공압 이송 장치와 NAA #1 조사공을 사용하였다.

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

Nuclide by half-life	Sample weight	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Nuclides detected
Short	2~5 mg	1 min	10 min	800 s	Al-28, Ba-139, Ca-49, Cl-38, Cu-66, Mg-27, Mn-56, Ti-51, V-52
			7 - 8 days	5000 s	As-76, Au-198, Br-82, K-42, La-140, Na-24, Sm-153, W-187, Yb-175
Medium and Long	50~100 mg	1 hrs	longer than 15 days	8000 s	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(Th), Zn-65

NAA #1 조사공은 ¹⁹⁸Au의 카드뮴비가 80정도로서 일반적인 핵종에 대해 열 중성자에 의한 방사화율이 열 외 중성자보다 절대적으로 높은 특성을 갖고 있다. 조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로 부터 방출되는 특성 감마선을 계측하여 각 원소의 방사능 계수율을 측정하였다. 방사능 계측에 사용한 고순도 게르마늄 반도체 검출기(EG&G ORTEC, 25% relative efficiency, FWHM 1.85 keV at ⁶⁰Co의 1332 keV, peak to Compton ratio 45 : 1)는 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연 방사선 및 외부 방사선의 영향을 최소화하였고, 데이터 수집 및 해석을 위한 16k-Multichannel Analyzer (MCA)와 personal computer에 연결하였다. 또한 에너지 및 검출효율은 인증된 표준 복합선원 (Isotope Products Laboratories, ML 7500 series)을 사용하여 교정하였다. 감마선 계측시의 불감시간은 냉각시간 및 측정위치를 조절하여 10%이하로 유지하였다. 또한 검출이 가능한 원소들의 분석품질관리를 위하여 미국표준기술원 (NIST)의 인증표준물질, NIST SRM 2711-Montana Soil을 바닥재 시료와 동일한 실험조건에서 분석하였으며, 보증값이나 참고값이 없는 원소들에 대하여 NIST SRM 1649a-Urban Dust, NIST SRM 1648-Urban Particulate Matter, NIST SRM 1632b-Coal Fly Ash를 추가로 분석하여 품질관리 하였다. Table 1에 본 시료들의 분석조건을 요약하였다.

2.3. 함량 계산

측정된 스펙트럼을 분석하여 각 핵종으로 부터 방출되는 특성 감마선의 알짜 초당 계측수(count per second, cps)를 산출하고 아래의 방사능 생성식(1)과 Table 2의 핵적 특성^{9,10}을 적용하여 함량계산을 수행

하였다. 이를 위하여 Labview로 자체 개발한 함량계산 전산 프로그램을 사용하였다¹¹.

$$A = \text{cps}/(\epsilon_p \cdot \gamma) = \omega_0 \Phi_{th} \Theta(\omega/M)N_A S D C \quad (1)$$

여기서,

- A : 생성물로부터 측정된 특정 핵종의 방사능, Bq
- cps : 특정 감마선(전 에너지) 피크의 초당 계측수
- ϵ_p : 특정 감마선(전 에너지) 피크의 절대 검출효율
- γ : 특정 감마선의 방출율
- ω_0 : 측정 핵종에 대한 중성자속도 2200 m/s 에서의 방사화단면적, cm^2
- Φ_{th} : 열 중성자속, $\text{n}/\text{cm}^2\text{s}$
- Θ : 방사화 된 동위원소의 자연 존재비
- ω : 정량된 원소의 양, g
- M : 정량하려는 원소의 원자량, g/mole
- N_A : 아보가드로 상수, $6.023 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$
- S : 포화인자, $[1-\exp(-\lambda t_i)]$; t_i 는 조사시간
- D : 붕괴인자, $\exp(-\lambda t_d)$; t_d 는 붕괴시간(냉각시간)
- C : 계측시간동안의 핵종붕괴의 보정인자, $[1-\exp(-\lambda t_c)/\lambda t_c]$; t_c 는 계측시간
- λ : 방사성 생성물의 붕괴상수

위의 식을 실제 함량계산식으로 다시 쓰면 식(2)가 되며, 냉각시간과 계측시간을 포함시키면 식(3)으로 정리 된다.

$$\omega = A \cdot M / N_A \Theta \omega_0 \Phi_{th} [1-\exp(-\lambda t_i)] \quad (2)$$

여기서, $A = \text{cps} / \epsilon_p \gamma \exp(-\lambda t_d) [1-\exp(-\lambda t_c)/\lambda t_c]$

$$\omega = \text{cps } M / N_A \Theta \sigma_0 \Phi_{th} \epsilon_p \gamma [1 - \exp(-\lambda t_i)] \cdot \exp(-\lambda t_d) \cdot [1 - \exp(-\lambda t_c) / \lambda t_c] \quad (3)$$

식(3)에서 원자량(M), 아보가드로수(N_A)와 동위원소 존재비(Θ)는 핵자료집으로부터 얻을 수 있는 잘 알려진 상수이다. 단면적(σ₀)은 상기의 방사화식과 알려진 원소의 질량 측정을 이용하여 계산하나 보통은 핵 자료집의 문헌값을 이용한다. 붕괴상수(λ)와 방출

율(γ)는 정밀하게 알려져 있으며 문헌값을 이용한다. 중성자 속(Φ_{th})과 검출효율(ε_p)의 결정은 조사공과 시료의 기하학적 위치에 따라 실험적으로 측정한다. NAA #1 조사공에서 Au 선속 모니터를 사용하여 측정된 열 중성자 속은 2.92 x 10¹³/cm²·s이었다. 또한 조사시간, 냉각시간 및 측정시간은 핵종의 반감기와 방사화율을 고려한 실험조건으로 결정된다.¹²

Table 2. Nuclear characteristics of nuclides in bottom ash for NAA

Element	Isotope	Half-life	Isotope abundance	Cross-section(barn)	Energy(keV) (γ-emission, %)
Al	²⁸ Al	2.24 m	1.0000	0.232	1778.9(100)
Ba	¹³⁹ Ba	83.2 m	0.7170	0.36	165.9(22.0)
Ca	⁴⁹ Ca	8.7 m	0.00187	1.09	3084.4(92.1), 1409.0(0.63)
Cl	³⁸ Cl	37.3 m	0.2423	0.48	1642.2(31.0), 2167.5(42.0)
Cu	⁶⁶ Cu	5.1 m	0.3091	2.17	1039.4(7.4), 833.5(0.17)
Mg	²⁷ Mg	9.45 m	0.1101	0.038	843.8(73.0), 1014.4(29.1)
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h	1.0000	13.3	846.7(98.9), 1810.7(27.2)
Ti	⁵¹ Ti	5.8 m	0.0534	0.179	320.1(93.0), 928.6(6.9)
V	⁵² V	3.76 m	0.9975	4.93	1434.1(100), 1333.6(0.59)
As	⁷⁶ As	26.3 h	1.0000	4.5	559.1(45.0), 657.0(6.2)
Au	¹⁹⁸ Au	2.7 d	1.0000	98.8	411.8(95.5), 675.9(0.80)
Br	⁸² Br	35.3 h	0.4931	2.7	776.5(83.6), 554.3(70.9)
K	⁴² K	12.36 h	0.0673	1.48	1524.7(18.3), 312.3(0.35)
La	¹⁴⁰ La	40.23 h	0.9990	8.93	1596.2(95.4), 487.0(45.9)
Na	²⁴ Na	15.02 h	1.0000	0.53	1368.6(100), 2754.0(99.94)
Sm	¹⁵³ Sm	46.7 h	0.2672	206	103.2(28.3), 69.67(5.32)
Yb	¹⁷⁵ Yb	4.19 d	0.3184	69.0	396.3(6.5), 282.5(3.05)
Ag	^{110m} Ag	249.7 d	0.4818	4.7	657.7(94.6), 884.6(72.7)
Ce	¹⁴¹ Ce	32.5 d	0.8848	0.57	145.4(48.4)
Co	⁶⁰ Co	5.27 y	1.0000	37.18	1173.2(100), 1332.5(99.98)
Cr	⁵¹ Cr	27.72 d	0.0435	15.9	320.0(9.83)
Cs	¹³⁴ Cs	2.06 y	1.0000	29.0	604.7(97.6), 795.8(85.4)
Eu	¹⁵² Eu	13.4 y	0.4790	5700	1408.0(20.8), 121.7(28.4)
Fe	⁵⁹ Fe	44.5 d	0.0029	1.28	1099.2(56.5), 1291.6(43.2)
Hf	¹⁸¹ Hf	42.4 d	0.3522	12.6	482.2(80.6), 132.9(35.9)
Rb	⁸⁶ Rb	18.7 d	0.7217	0.48	1076.6(8.78)
Sb	¹²⁴ Sb	60.2 d	0.4264	4.119	1691.0(47.1), 602.7(97.8)
Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d	1.0000	27.2	889.3(100), 1120.5(99.99)
Ta	¹⁸² Ta	115.0 d	0.9999	21.5	1221.4(27.3), 1121.3(34.7)
Tb	¹⁶⁰ Tb	72.3 d	1.0000	25.5	879.3(29.8), 298.5(26.8)
Th	²³³ Pa	27.0 d	1.0000	7.37	312.0(36.0), 300.1(6.2)
Zn	⁶⁵ Zn	243.8 d	0.4860	0.76	1115.5(50.7)

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준물질의 분석결과

NIST의 인증표준물질 2711-Montana Soil로부터 30종의 원소를 분석하였다. 이들의 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 분석값의 상대오차는 보증값을 갖는 원소

들 중에서 Ag, Cr, Ba, Cl 등과 참고값을 갖는 몇 개의 원소를 제외하고는 대부분의 원소들이 10% 이내의 결과를 나타냈으며 상대 표준편차도 대부분이 10% 이내의 결과를 보였다. 통계적인 방법을 통한 각 원소에 대한 본 분석값의 계통적인 편차를 알아보기 위하여 아래의 식(4)를 사용하여 U-test score¹³를 계산하였다.

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

Element	Certified value	This work (Mean±SD)	Relative error (%)	Measurement unc. (1s, %)	U-test score
Ag	4.63 ± 0.39	5.31 ± 1.23	14.6	18.2	0.69
Al	65300 ± 900	65500 ± 1150	0.4	3.7	0.11
As	105 ± 8	94.9 ± 3.5	-9.7	4.2	1.80
Au	(0.03) ± [0.008]	0.027 ± 0.003	-8.8	15.7	0.45
Ba	726 ± 38	836 ± 107	15.1	9.4	1.36
Br	(5) ± [0.63]	4.86 ± 0.24	-2.8	9.9	0.25
Ca	28800 ± 800	28700 ± 1200	-0.3	7.4	0.04
Ce	(69) ± [5.84]	74.6 ± 4.5	8.2	5.0	1.19
Co	(10) ± [1.13]	10.3 ± 0.3	3.2	4.3	0.45
Cr	(47) ± [4.21]	54.4 ± 2	15.7	4.6	2.26
Cs	(6.1) ± [0.74]	7.56 ± 0.40	23.9	5.6	2.58
Eu	(1.1) ± [0.17]	1.14 ± 0.05	3.8	5.4	0.39
Fe	28900 ± 600	29400 ± 1000	4.5	4.1	0.44
Hf	(7.3) ± [0.87]	8.73 ± 0.45	19.5	4.8	2.36
Hg	6.25 ± 0.19	6.18 ± 0.45	-1.2	6.8	0.17
K	24500 ± 800	25600 ± 1040	4.5	6.2	0.68
La	(40) ± [3.67]	40.1 ± 1.7	0.2	4.4	0.03
Mg	10500 ± 300	10780 ± 870	2.7	14.0	0.19
Mn	638 ± 28	654 ± 16	2.5	4.3	0.50
Na	11400 ± 300	11800 ± 450	3.9	4.2	0.86
Rb	(110) ± [8.67]	133 ± 12	20.9	7.3	2.16
Sb	19.4 ± 1.8	19.3 ± 0.6	-0.7	4.6	0.10
Sc	(9) ± [1.03]	9.99 ± 0.28	11.0	3.9	1.53
Sm	(5.9) ± [0.72]	6.09 ± 0.25	3.2	4.3	0.42
Th	(14) ± [1.51]	15.6 ± 0.7	11.3	4.4	1.55
Ti	3060 ± 230	3360 ± 260	10.0	12.2	0.72
V	81.6 ± 2.9	87.8 ± 1.2	7.7	5.5	1.25
W	(3) ± [0.41]	3.29 ± 0.65	9.7	17.8	0.47
Yb	(1.6) ± [0.37]	1.71 ± 0.21	7.1	8.2	1.54
Zn	106 ± 3	116 ± 7	9.8	4.4	1.81
Cl*	2800 ± 100	3170 ± 80	13.3	6.1	1.88
Cu**	609 ± 27	597 ± 4	-2.0	13.2	0.15
Ta***	(1.8) ± [0.26]	1.71 ± 0.12	-5.0	8.9	0.45
Tb***	(2.6) ± [0.36]	2.33 ± 0.15	-10.4	9.9	0.92

* Note : Values of Cl*, Cu** and Ta*** and Tb*** are resulted from NIST SRM 1649a-Urban Dust, 1648-Urban Particulate Matter and 1632b-Coal Fly Ash, respectively

* Values in parentheses indicate reference or information ones and values in bracket are standard deviation calculated by Horwitz function.

$$U_{\text{test}} = \frac{\text{Value}_{\text{certified}} - \text{Value}_{\text{measured}}}{\sqrt{\{(\text{Unc.}_{\text{certified}})^2 + (\text{Unc.}_{\text{measured}})^2\}^{1/2}}} \quad (4)$$

여기서 $\text{Value}_{\text{certified}}$ 는 보증값, $\text{Value}_{\text{measured}}$ 는 측정값, $\text{Unc.}_{\text{certified}}$ 는 1s 신뢰수준에서의 보증값의 불확도를 의미하며 $\text{Unc.}_{\text{measured}}$ 는 측정값의 불확도(1s)를 나타낸다. 이를 위하여 측정값의 불확도는 중성자 방사화분석에서의 주요 불확도 인자인 감마선 계측, 검출효율, 중성자 속의 변동, 반복분석에 대한 불확도를 고려하여 산출하였다. 또한 참고값인 경우에는 실험실간 재현성에 대한 표준편차를 농도에 따라 표시할 수 있는 Horwitz 함수^{14,15}를 사용하여 불확도에 대신하였다. Horwitz 함수는 식(5)와 같이 정의하였다.

$$O_H = 0.02 \cdot C^{0.8495} \quad (5)$$

여기서 C는 무차원의 질량비를 나타낸다 (예 : 1 mg/kg = 10⁻⁶)

시료에서는 측정되었으나 NIST의 인증표준물질 2711-Montana Soil에는 보증값이나 참고값이 존재하지 않는 Cl, Cu, Ta 및 Tb와 같은 원소에 대해서는 NIST SRM 1649a-Urban Dust, NIST SRM 1648-Urban Particulate Matter, NIST SRM 1632b-Coal Fly Ash를 거의 동일한 조건에서 분석하여 동일한 방법으로 계통적인 편차를 검증하였다. Table 3의 U-test score의 계산결과를 보면 총 34종의 분석원소들 중에 대부분의 원소가 2보다 작아 유의적인 계통적 편차를 보이지 않았으며, Cr, Cs, Hf 및 Rb은 2에서 3사이의 계산값을 보였으나 이들 원소는 모두 참고값이므로 계통적 편차의 보정이 필요하지 않은 것으로 판단할 수 있었다. 결과적으로 분석된 34종의 원소는 측정된 불확도의 범위 내에서 직접법을 적용하는 경우에도 통계적으로 신뢰성이 있음을 알 수 있었다.

3.2. 바닥재 분석결과

전처리과정을 거쳐 준비된 바닥재를 월별로 5개씩의 시료를 준비하여 Table 1의 분석조건 하에서 단 반감기, 중 반감기 및 장 반감기로 구분하여 특성 감마선을 측정하였으며, 인증표준물질의 분석결과에 대한 통계적 해석에 바탕을 두고 직접법을 적용하여 총 33종의 원소 함량을 결정하였다. Table 4에 월별 평균과

표준편차, 5개월 동안의 평균과 표준편차 및 검출한계를 정리하였다. 검출한계는 Currie의 정의¹⁶에 따라 10%의 허용할 수 있는 계측오차를 기준으로 아래의 식(6)으로 산출하였다.

$$\text{Detection Limit} = \frac{[150(1+(C_g-C_n)/12.5)]}{C_n} \times \text{측정값} \quad (6)$$

여기서 C_g는 특정 피이크의 총 계측수이고, C_n은 알짜 계측수를 나타낸다.

Table 4의 측정값들 중에서 1% 이상의 주성분 원소의 함량값은 Ca이 19.9%, Fe 4.85%, Al 3.79%, Na 2.11%, Mg 1.84%, K 1.22% 및 Ti 1.02%를 나타냈으며 5개월 동안의 상대표준편차는 10% 내외를 보였다. 또한 유해중금속인 Zn, Cu, Mn, Cr, Sb 및 As의 분석 평균값과 표준편차는 각각 0.77±0.21%, 0.31±0.11%, 0.27±0.11%, 729±216 mg/kg, 116±29 mg/kg 및 22.2±6.4 mg/kg으로 측정되었다. 또한 Ag, Au, Co, Mn, Ta 및 W와 같은 원소들은 40% 이상의 상대표준편차를 보여 기간에 따른 원소의 함량 변동이 큰 것으로 나타났으며, 중성자 방사화분석법에 의해 정량한 33종 원소의 월별 평균 농도값을 모두 더하면 시료성분의 약 40%에 이르며 주성분원소들이 CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, MgO, K₂O, TiO₂ 등과 같은 산화물상태로 존재한다면 약 60% 이상의 성분분포에 대한 정보를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3.3. 토양과 바닥재의 성분함량 비교

바닥재를 매립하는 경우에 특정원소의 농축도나 유해성을 추정해 보기 위하여 측정된 바닥재 시료중의 원소별 함량값을 Taylor¹⁷가 발표한 지표 토양권역을 대표하는 개별 원소성분의 포괄적 농도자료와 상호 비교하였으며, 보고된 값과 바닥재의 농도비를 Fig. 2에 나타내었다. Cr, As, W, 및 Br은 바닥재중의 농도값이 Taylor의 평균지각중 원소농도의 10배 내외를 보였으며, Cu는 약 50배, Zn, Au 및 Ag는 약 100배, Cl은 약 200배, Sb는 500배 이상을 나타냈다. 또한 바닥재의 분석 결과를 국내의 토양과 비교할 때 일반토양 내 중금속은 Cu 6.88 mg/kg, Zn 13.1 mg/kg, As 0.81 mg/kg, 논 토양 내 중금속은 Cu 4.52 mg/kg, Zn 3.90 mg/kg, Cr 0.362 mg/kg으로 보고됨¹⁸으로서 바닥재 내

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(rsd%)	Detection limit
Ag	9.61 ± 5.92	29.9 ± 43.5	6.17 ± 0.80	6.47 ± 1.85	3.79 ± 0.48	11.2 ± 10.7(95.3)	0.618
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(7.7)	0.108
As	16.7 ± 3.0	18.2 ± 2.1	20.8 ± 3.5	22.6 ± 2.2	32.9 ± 3.6	22.2 ± 6.4(28.9)	6.11
Au	0.42 ± 0.45	0.91 ± 1.30	0.40 ± 0.35	0.45 ± 0.30	0.24 ± 0.07	0.48 ± 0.25(52.5)	0.016
Ba(%)	0.18 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.17 ± 0.04(23.6)	0.047
Br	25.0 ± 1.2	45.6 ± 1.0	37.4 ± 1.4	44.5 ± 3.9	35.2 ± 4.6	37.5 ± 8.3(22.1)	4.39
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(5.5)	0.98
Ce	44.9 ± 17.4	29.3 ± 4.9	38.0 ± 19.2	28.4 ± 4.4	32.4 ± 3.5	34.6 ± 6.9(19.9)	0.3
Cl(%)	2.90 ± 0.24	3.27 ± 0.31	2.92 ± 0.51	2.85 ± 0.30	2.17 ± 0.11	2.82 ± 0.40(14.2)	0.05
Co	35.6 ± 7.2	87.7 ± 62.1	108 ± 96	116 ± 101	34.3 ± 15.9	76.5 ± 39.4(51.5)	0.16
Cr	553 ± 81	959 ± 109	797 ± 56	883 ± 92	455 ± 97	729 ± 216(29.7)	0.8
Cs	0.92 ± 0.16	0.78 ± 0.10	0.84 ± 0.25	0.82 ± 0.14	1.02 ± 0.20	0.88 ± 0.10(11.0)	0.19
Cu(%)	0.31 ± 0.07	0.25 ± 0.08	0.35 ± 0.15	0.47 ± 0.53	0.16 ± 0.06	0.31 ± 0.11(37.3)	0.054
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(9.4)	0.069
Fe(%)	4.45 ± 0.26	5.04 ± 0.46	5.00 ± 0.17	5.31 ± 0.43	4.49 ± 0.25	4.85 ± 0.38(7.9)	0.001
Hf	3.00 ± 0.35	2.45 ± 0.19	3.01 ± 0.93	2.33 ± 0.27	2.58 ± 0.40	2.67 ± 0.31(11.7)	0.077
K(%)	1.13 ± 0.17	1.11 ± 0.22	1.55 ± 0.34	1.23 ± 0.19	1.08 ± 0.05	1.22 ± 0.19(15.6)	0.178
La	27.6 ± 10.5	19.0 ± 2.3	30.5 ± 24.8	20.6 ± 2.8	21.5 ± 3.1	23.8 ± 4.9(20.7)	0.78
Mg(%)	2.06 ± 0.27	1.95 ± 0.38	2.00 ± 0.34	1.54 ± 0.18	1.66 ± 0.23	1.84 ± 0.23(12.3)	0.566
Mn(%)	0.20 ± 0.04	0.41 ± 0.12	0.31 ± 0.16	0.28 ± 0.12	0.14 ± 0.03	0.27 ± 0.11(40.2)	0.0002
Na(%)	2.13 ± 0.07	1.86 ± 0.07	2.05 ± 0.05	1.98 ± 0.07	2.54 ± 0.07	2.11 ± 0.25(12.3)	0.029
Rb	35.1 ± 4.4	30.2 ± 3.8	36.7 ± 7.3	28.7 ± 5.8	30.7 ± 6.1	32.3 ± 3.4(10.6)	6.33
Sb	87.8 ± 10.0	112 ± 5	102 ± 15	165 ± 62	103 ± 12	116 ± 29(25.2)	0.62
Sc	2.22 ± 0.07	2.10 ± 0.05	2.08 ± 0.11	2.02 ± 0.12	2.14 ± 0.05	2.11 ± 0.08(3.6)	0.009
Sm	1.93 ± 0.53	1.61 ± 0.23	1.70 ± 0.19	1.51 ± 0.07	1.92 ± 0.06	1.74 ± 0.19(10.8)	0.079
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(94.7)	0.210
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(14.9)	0.107
Th	4.56 ± 0.56	5.64 ± 1.79	4.15 ± 0.77	3.68 ± 0.25	4.25 ± 0.36	4.46 ± 0.73(16.5)	0.077
Ti(%)	0.87 ± 0.07	1.08 ± 0.15	1.10 ± 0.15	1.20 ± 0.28	0.86 ± 0.13	1.02 ± 0.15(14.7)	0.122
V	16.5 ± 2.9	19.4 ± 12.3	24.6 ± 6.1	17.5 ± 10.6	18.9 ± 4.5	19.4 ± 3.1(16.1)	12.5
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(60.0)	12.8
Yb	0.59 ± 0.07	0.60 ± 0.06	0.71 ± 0.16	0.63 ± 0.12	0.73 ± 0.12	0.65 ± 0.06(9.8)	0.30
Zn(%)	0.53 ± 0.03	1.05 ± 0.09	0.81 ± 0.03	0.85 ± 0.04	0.60 ± 0.05	0.77 ± 0.21(27.1)	0.0006

중금속 함량이 상당히 높음을 알 수 있었다. 또한 정¹⁹ 등에 의해 보고된 바닥재 내 중금속의 용출 연구 결과에서 용출방법과 대상원소에 따라 0.1%에서 최고 60%까지의 다양한 용출율을 보임으로서 바닥재에 농축되어 있는 유해 중금속들을 직매립할 경우 지하수의 수질오염을 유발할 가능성이 있으며, pH와 공기접촉 산화처리²⁰ 등 보다 구체적인 유해 중금속 처리 방안이 연구된 후에 매립이나 도로 포장재 등의 이용이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

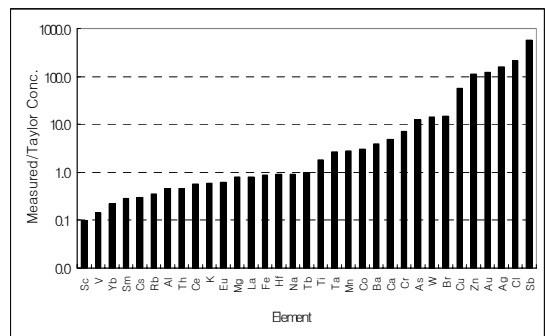


Fig. 2. Comparison between measured values of bottom ash and Taylor's crustal concentration.

4. 결 론

중성자 방사화분석법의 고체시료 분석에 대한 유용성은 많은 연구결과들에 의하여 입증되어져 왔으며, 특히 환경시료의 분석에 많은 강점을 내포하고 있다. 본 연구에서, 도시 소각로의 바닥재 분석과 품질관리를 통해 33종의 무기성분원소를 특별한 화학적 전처리 과정없이 비파괴법으로 용이하게 정량할 수 있었다. 측정결과로부터 유해 중금속이 일반 토양성분에 비해 크게 농축될 수 있음을 확인하였으며 유해성과 재활용 가능성을 평가하는 자료로 활용할 수 있을 것이다. 또한 본 분석법은 향후 바닥재 및 비산재의 정기적인 성분분석이나 지속적인 모니터링을 통해 도시 생활폐기물의 매립 및 관리에 이용할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. 환경부, "2001년 전국폐기물발생 및 처리현황", 2002.
2. 유종익, "유해성산업폐기물의 소각재 및 고화체의 침출특성 평가", 연세대학교 박사학위논문(2001).
3. 폐기물연구부, "도시폐기물 소각시설의 소각재 적정처리에 관한 연구", 국립환경연구원보, **22**, 303-323(2000).
4. Ole Hjelm, *Waste Management*, **16**, 389-394 (1996).
5. 박현서, 이범재, 한국폐기물학회지, **8**(8),722-730 (2001).
6. 이상혁, 김수생, 이병인, 홍성철, 한국폐기물학회지, **18**(7), 633-638(2001).
7. Paul Kruger, "Principles of activation analysis", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1971.
8. Z. B. Alfassi, "Chemical analysis by nuclear method", John Wiley & Sons, 1994.
9. IAEA, "Handbook on nuclear activation analysis data", IAEA Tec. Rep. No. 273, 1987.
10. Michael D. Glascock, "Table for neutron activation analysis", The University of Missouri, 4th edition, 1996.
11. 조승연, 강상훈, 전기홍, 정용삼, "중성자방사화분석의 환경연구를 위한 통합 CODE의 개발", 중성자방사화분석 이용 연구과제, 연세대학교 & 한국원자력연구소, 1997.
12. 정용삼, 문중화, 김선하, 백성열, 강상훈, "중성자 방사화분석 이용기술 개발", KAERI/RR-2356/2002, 한국원자력연구소, 2002.
13. C. J. Brooks, I. G. Betteley, S. M. Loxton, "Fundamentals of mathematics and statistics", Wiley, 1979.
14. W. Horwitz, L. R. Kamps, K. W. Boyer, *J. Asso. Off. Anl. Chem.*, **63**, 1344(1980).
15. M. Thompson, *Analyst*, **125**, 385-386(2000).
16. L. A. Currie, *Anal. Chem.*, **40**, 587(1968).
17. S. R. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **28**, 1273(1972).
18. 김복영, 정병간, 최정원, 윤을수, 최선, 한국토양비료학회지, **28**(4), 295-300(1995)
19. 정현태, 김기현, 유종익, 최용철, 윤기섭, 서용칠, 한국폐기물학회지, **19**(4), 407-417(2002)
20. 정다위, 윤영자, 한국분석과학회지, **14**(6), 516-521(2001)