Proceeding of the Korean Radioactive Waste Society
Vol. 1, No. 2, November, 2003

방사성 폐기물 내 ^{55}Fe, ^{90}Sr 및 ^{94}Nb의 분리 연구

Study on the Separation of ^{55}Fe, ^{90}Sr and ^{94}Nb in Radioactive Wastes

이창헌, 정기철*, 임석남**, 김원호, 지광용
한국원자력연구소
*(주) ACT
**한국수력원자력주식회사

요 약

원자력발전소의 특성에 따라 서로 다른 방사성 폐기물의 핵종 재고량 평가에 필요한 척도인자와 주기적 검증방법을 개발하기 위하여 규제 대상의 핵종으로 검토되고 있는 다수의 핵종 중에서 개별분리가 요구되는 ^{55}Fe, ^{90}Sr 및 ^{94}Nb을 공존 핵종들로부터 선택적으로 분리, 회수할 수 있는 방법에 관하여 기술하였다. 고·액체 방사성 폐기물과 유사한 화학조성의 모의 방사성 폐기물 용해용액을 사용하여 이온교환수지법과 추출 크로마토그래피로 Fe, Sr, Nb 및 공존원소들의 흡·탈착거동을 조사하였다. 방사성 폐액의 발생과 분석자의 방사선 피폭을 최소화하기 위하여 한 개의 시료로부터 각 핵종을 순차적으로 회수하도록 분리조건을 최적화하였으며 확립된 분리조건에서 회수율을 측정하고 신뢰도를 평가했다.

Abstract

Several radionuclides are considered as an object of the assesment to develop a scaling factor and a periodical verification method which are needed for the evaluation of radionuclide inventory of various radioactive wastes from nuclear power plants in Korea. A selective separation of ^{55}Fe, ^{90}Sr and ^{94}Nb which should be recovered individually for the radiochemical analysis was described in detail. Sorption and desorption behaviours of ion exchange and extraction chromatographic resins for Fe, Sr, Nb and co-existing metal ions were investigated using an artificial waste solution simulated of chemical composition of real radioactive wastes. Separation conditions available for the sequential recovery of these metal ions from a single sample were optimized to minimize a

discharge of radioactive wastes produced through the analytical process and a radiation exposure to analysts. Their recovery yields were measured with reliability.

1. 서 론

근래 국내의 모든 원자력발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성 폐기물의 효율적 관리를 목적으로 폐기물 유형과 규제핵종 선정기준을 마련하고 핵종분석용 척도인자와 주기적 검증방법을 개발하려고 하는 연구가 수행되고 있다.

고려되는 규제 핵종은 ^{3}H, ^{14}C, ^{55}Fe, ^{58}Co, ^{59}Ni, ^{60}Co, ^{63}Ni, ^{90}Sr, ^{94}Nb, ^{99}Tc, ^{129}I, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{144}Ce, ^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu, ^{241}Am, ^{244}Cm, ^{242}Cm 및 gross-alpha로서 비파괴 분석이 불가능한 다수의 알파선과 베타선 방출핵종이 포함되어 있다.

본 연구에서 연구 대상으로 하는 ^{55}Fe, ^{59}Ni, ^{63}Ni, ^{90}Sr 및 ^{94}Nb은 핵분열생성물과 조사과정에서 재료물질로부터 생성되는 방사화물질로서 낮은 에너지의 X-선과 베타선을 방출하므로 정밀, 정확한 분석을 위해서는 공존하는 핵종들뿐만 아니라 다양한 화학조성의 폐기물 매질(Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Pb, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr, U)로부터 이들 핵종들을 개별적으로 분리, 정제해야 한다.

핵연료주기에 관련된 시료의 분석과정에서 금속이온의 분리에 주로 적용되는 방법은 이온교환수지법[1-2] 및 유기용매추출법[3-5] 등이며, 특히 유기용매추출법의 선택적 분리특성과 이온 크로마토그래피의 다단계 분리특성을 함께 갖춘 추출 크로마토그래피는 이온교환수지법과 같이 방사성 폐액의 발생량을 최소화 하고 분리과정이 단순한 특징을 갖고 있기 때문에 핵종의 흡착특성에 관해 폭 넓은 연구가 수행되고 있다[6].

본 연구에서는 음이온교환수지와 추출 크로마토그래피로 ^{55}Fe, ^{90}Sr 및 ^{94}Nb을 공존 핵종과 폐기물의 매질로부터 개별적으로 분리한 후 액체섬광계수법과 X-선 분광분석법으로 정량하도록 하였다. 이를 위하여 방사성 폐기물의 산 용해용액과 화학조성이 유사한 모의용액을 사용하여 금속이온들의 용리거동을 조사하고 특히, 분석자가 방사선에 과다하게 노출되지 않고 과량의 방사성 폐액이 발생하지 않도록 하나의 시료로부터 분석핵종을 순차적으로 회수할 수 있도록 분리조건을 최적화하였으며, 확립된 분리조건에서 회수율을 측정하고 신뢰도를 평가하였다.

2. 실 험

2.1. 기기 및 장치

분리관을 통과하기 전후의 금속이온 농도를 측정하기 위하여 여러 원소들을 동시에 분석할 수 있는 Jobin Yvon사 (France)의 유도 결합 플라스마 원자방출분광기 (ICP-AES)를 사용하였다.

2.2. 시약 및 용액

실험에 사용된 모든 시약은 분석 시약급으로서 정제하지 않았으며, 이차 증류수는

탈염수를 Milli-Q plus Ultra Pure Water System (Millipore)에 통과시킨 것을 사용하였다. 방사성 폐기물 용해용액과 화학조성이 유사한 비방사성 모의 혼합 금속이온 용액을 제조하기 위하여 Spex사의 유도결합 플라스마 원자방출분광분석 검정용 표준용액 (1,000 mg/L)을 혼합, 제조하였다.

2.3. 분리관 준비

실험에 사용된 분리관은 폴리프로필렌 재질의 일회용 주사기 (1 mL, NSC사, Germany)로서 폴리에틸렌 재질의 필터 (Alltech, U.S.A.)를 끼워 제작하였다. 음이온교환수지는 Bio Rad사의 AG 1X8 (100-200 mesh)을 그리고 추출 크로마토그래피용 수지는 Eichrom사의 TRU spec.과 Sr spec.으로서 100-200 mesh의 것을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. Fe 분리 및 회수

Fe, Ni 및 Sr이 100 μg씩 그리고 Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U이 각각 10 μg씩 함유되어 있는 10 M HCl 용액 1 mL를 Fe 분리용 음이온교환수지 분리관에 넣고 완전히 통과시켰다. Fig. 1에서와 같이 10 M HCl을 5 mL 통과시켜 Ni, Sr, Ca, Mg, Al, Cu, Mn, Cr, Ce 및 Pb을 그리고 계속해서 4 M HCl을 20 mL를 통과시켜 남아있는 Cu, Co 및 Zr을 제거하였다. 마지막으로 2 M HF을 통과시켜 Fe(III)을 Cd, Zn 및 U과 함께 회수하였다.

음이온교환수지 분리관에서 Fe(III), Zn, Cd 및 U을 회수하고 용리액 (2 M HF)를 백열등 아래에서 증발건고하였다. 이어서 8 M HNO_3 1 mL로 용해시키고 TRU spec. 분리관에 넣은 후 8 M HNO_3 10 mL를 통과시켜 Zn와 Cd을 제거한 다음 2 M HNO_3 10 mL로 Fe을 선택적으로 회수하는 용리과정을 Fig. 2에 나타내었다. 음이온교환수지법으로부터 TRU spec.까지의 연속 분리과정에서 100 μg Fe의 회수율은 99%이었으며 이 때 상대표준편차는 0.1%이었다(Table 1)

3.2. Sr 분리 및 회수

Fe 분리과정에서 10 M HCl로 Ni, Ca, Mg, Al, Cu, Mn, Cr, Ce 및 Pb과 함께 정량적으로 회수된 Sr이 함유된 염산 용액을 백열등 아래에서 증발건고한 후 8 M HNO_3 1 mL로 용해시킨 다음 Sr spec. 추출 크로마토그래피 분리관에 넣었다. Ni, Ca, Mg, Al, Cu, Mn, Cr 및 Ce은 8 M HNO_3으로 제거하였으며 Fig. 3에서와 같이 0.05 M HNO_3 20 mL로 Sr을 정량적으로 회수할 수 있었다. 100 μg Sr의 회수율은 103.7% 그리고 상대표준편차는 3.4%이었다 (Table 2).

3.3. Nb 분리 및 회수

Fe, Ni, Sr 및 Nb이 100 μg씩 그리고 Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U이 각각 10 μg씩 함유되어 있는 3 M HCl/11.6 M HF 혼합산 1 mL를 주사기 거르게 (Syringe filyer, 0.45 μm, Waters)로 Ce 및 Zr 침전물을 제거한 다음 거른용액 0.8 mL를 음이온교환수지 분리관에 넣어 Nb을 흡착시켰다. Fig. 4에서와 같이 20 mL의 3 M HCl/ 11.6 M HF 혼합산으로 Fe, Ni, Sr, Ca, Mg, Al, Cr, Pb,

Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U을 그리고 7.2% NH_4Cl/4.08 M HCl/11.6 M HF 용액으로 Zn와 Cd 일부를 제거하였다.

Nb을 Zn과 Cd로부터 선택적으로 분리시키기 위하여 앞에서 Nb, Zn 및 Cd을 용리시킨 5 M HNO_3/0.2 M HF 혼합산을 백열등 아래에서 증발건고한 후 1 mL의 1 M HF/0.1 M HNO_3 혼합산으로 용해시킨 다음 음이온교환수지 분리관에 넣었다. Fig. 5에서와 같이 1 M HF/0.1 M HNO_3 혼합산 20 mL를 통과시켜 Zn 및 Cd을 제거시킨 후 10 mL의 0.2 M HF/5 M HNO_3 혼합산으로 Nb을 선택적으로 분리, 회수할 수 있었다.

4. 결 론

음이온교환수지와 추출 크로마토그래피 수지를 사용하여 모의 방사성 폐기물 용해용액으로부터 Fe, Sr 및 Nb의 선택적 분리조건을 최적화하였다. 금속이온마다 다르지만 5% 이하의 정밀도로 정량적인 회수가 가능하여 실제 방사성 폐기물 용해용액으로부터 이들 핵종의 분리와 회수에 적용이 가능하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. E. A. Huff, D. L. Bowers, *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 223.
2. Walton, H. F.; Rocklin, R. D. *Ion Exchange in Analytical Chemistry;* CRC Press;
   Boca Raton, FL, 1990.
3. Floyd, M. A.; Morrow, R. W. *Spectrochim. Acta* **1983**, *38B*, 303.
4. T. J. Sehagiri and Y, Babu, *Talanta* **1984**, *31*, 773.
5. R. Ko, *Appl. Spectrosc.* **1984**, *38*, 909.
6. T. Braunt, G. Ghersini, Ghersini, Eds.; *Extraction chromatography;* Elseiver: Amsterdam, 1975.

Table 1. Recovery of Fe by anion exchange and TRU extraction chromatography

Element	Added, μg	Sample No.	Found, μg	AV. μg	Recovery, %	RSD. %
Fe	104.6	1	103.6	103.5	99.0	0.1
		2	103.4		98.9	
		3	103.6		99.0	

Table 2. Recovery of Sr by Sr spec. extraction chromatography

Element	Added, μg	Sample, No	Found, μg	AV. μg	Recovery, %	RSD.
Sr	93.7	1	94.4	97.2	100.7	3.4
		2	96.4		102.9	
		3	100.8		107.6	

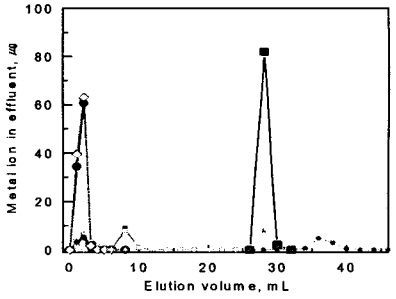

Fig. 1. Elution behavior of Fe and co-existing metal ions on the anion exchange resin column. Sample solution; 10 M HCl (1 mL). Eluent; 10 M HCl: 5 mL, 4 M HCl: 20 mL, 2 M HF: 20 mL. Column; anion exchange resin: Bio Rad AG 1X8, 100-200 mesh, I.D.: 5 mm, bed volume: 1 mL, bed height: 55 mm.
Cr Pb Ni Mn Mg Al Cu Ca Ce Sr Co Zr Cd Fe U

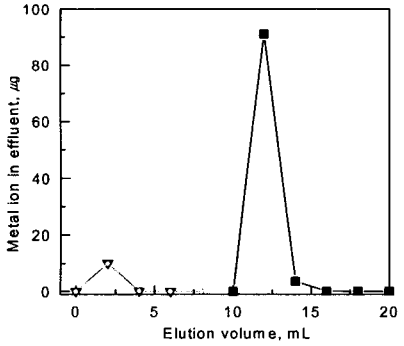

Fig. 2. Elution behavior of Fe, Zn and Cd on the TRU extraction chromatographic resin column. Sample solution; 8 M HNO_3: 1 mL. Eluent; 8 M HNO_3: 10 mL, 2 M HNO_3: 20 mL. Column; TRU spec. resin: 100-200 mesh, weight : 200 mg, I.D.: 5 mm, bed volume: 0.5 mL, bed height: 30 mm. Zn Cd Fe.

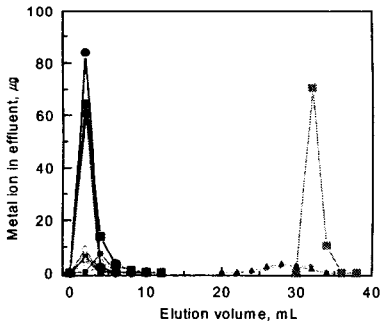

Fig. 4. Elution behavior of Nb and co-existing metal elements on the anion exchange resin column. Sample solution; 3 M HCl/20% HF: 0.8 mL. Eluent; 3 M HCl/20% HF: 20 mL, 7.2% NH_4Cl/12.5% HCl/20% HF: 10 mL, 0.2 M HF/5 M HNO_3: 10 mL. Column; anion exchange resin: Bio Rad AG 1×8, 100-200 mesh, I.D.: 5 mm, bed volume: 1 mL, bed height: 55 mm.
Mo Cr Zn Pb Cd Co Ni Mn Fe Mg Al Nb Cu Tl U Ca Sr

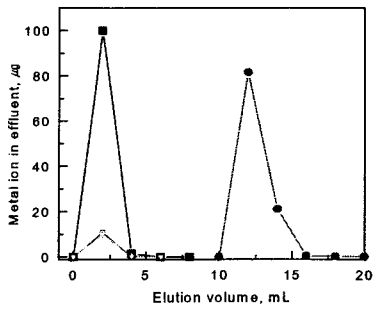

Fig. 3. Elution behavior of Sr and co-existing metal ions Sr extraction chromatographic exchanger column. Sample solution; 8 M HNO_3: 1 mL. Eluent; 8 M HNO_3: 10 mL, 0.05 M HNO_3: 20 mL. Column; Sr spec. resin 100-200 mesh, weight: 300 mg, I.D.: 5 mm, bed volume: 0.9 mL, bed height: 50 mm.
Cr Ni Mn Mg Al Ca Cu Ce Sr

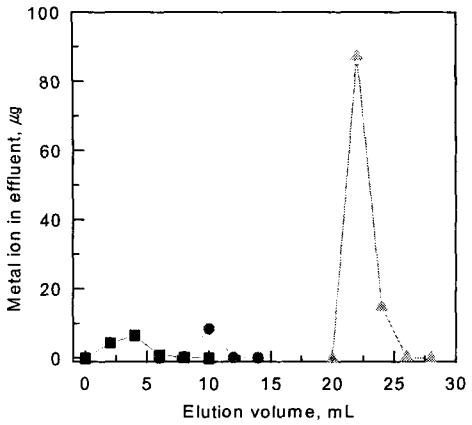

Fig. 5. Elution behavior of Zn, Cd and Nb on the anion exchange resin column. Sample solution; 1 M HF/0.1 M HNO_3: 1 mL. Eluent; 1 M HF/0.1 M HNO_3: 20 mL, 0.2 M HF/5 M HNO_3: 10 mL. Column; anion exchange resin: Bio Rad AG 1×8, 100-200 mesh, I.D.: 5 mm, bed volume: 1 mL, bed height: 55 mm. —■— Zn ● Cd —▲— Nb