

## 옥살산 매질에서 Ni-Resin에 의한 Ni의 흡착 및 음이온교환수지법에 의한 정제

이창현, 최광순, 김정석, 이명호, 하영경, 송규석  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045  
 nchlee1@kaeri.re.kr

### 1. 서론

국내의 원자력발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성폐기물을 효율적으로 관리하기 위하여 지난 수년간 비파괴분석이 가능한  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{134,137}\text{Cs}$  및  $^{144}\text{Ce}$ 의 재고량으로부터  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59,63}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$  및  $^{99}\text{Tc}$  등과 같은 규제 핵종들의 재고량을 신속하고 정확하게 평가할 수 있는 척도인자(scaling factor)를 개발해 왔다. 이 핵종들을 정량하기 위해서는 시료의 매질원소뿐만 아니라 공존하는 핵종들로부터 이 핵종들을 개별적으로 분리해야 한다. 본 연구를 위하여 2차에 걸쳐 개발된  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59,63}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$  및  $^{99}\text{Tc}$  분리기술은 시료의 유형에 따라 조금씩 다르지만 약 97±5%의 신뢰도를 갖는다. 그러나 척도인자의 신뢰도를 높이기 위해서는 가능한 이 핵종들에 대한 많은 분석결과를 얻어야 하기 때문에 매우 신속한 분리기술의 개발이 꾸준히 요구되어 왔다. 본 연구에서는 원자력발전소에서 방출하는 폐기물보다 매질이 더 다양한 한국원자력연구원의 중·저준위 방사성폐기물을 대상으로 폐기물의 매질원소와  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$  및  $^{99}\text{Tc}$ 로부터  $^{59,63}\text{Ni}$ 를 신속하게 분리할 수 있는 기술을 개발하고 이를 바탕으로 회수율을 측정하고 신뢰도를 평가하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 기기 및 장치

모의 방사성폐기물 시료용액에 첨가한 금속원소의 농도를 측정하기 위하여 여러 원소들을 동시에 분석할 수 있는 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES, Jobin Yvon, France), 그리고 분리관으로부터 시료용액과 용리액을 빠르게 용출시키기 위하여 연동펌프를 사용하였다.

#### 2.2 시약 및 모의 비방사성폐기물 용액

중·저준위 방사성 폐기물의 화학조성을 조사한 후 시료용해액과 화학조성이 유사한 모의 방사성 폐기물 시료용액을 ICP-AES 검정용 표준용액(Spex, U.S.A.)을 혼합하여 제조하였다.

### 2.3 분리관 준비

폴리프로필렌 재질의 분리관(용량: 8 mL, 높이: 65 mm, Alltech, U.S.A.)을 사용하였다. Ni-Resin 분리관은 950 mg의 Ni-Resin(Eichrom, U.S.A.)을 그리고 음이온교환수지 분리관은 5 mL의 음이온교환수지[Bio Rad, AG 1×8(100~200 mesh)]를 충전시켜 사용하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 옥살산 매질에서 Ni 과 공존원소의 흡착거동

$^{55}\text{Fe}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$  및  $^{99}\text{Tc}$ 을 분리한 후 회수한 옥살산 매질의 시료용액에는 Ni과 함께 Al, Zn, Mn, Ti, Mo, Co, Cu, Zr, Pb, Sn 및 Sb이 존재하고 있다. 음이온교환수지와 양이온교환수지법은 Ni에 대한 선택성이 작아서 잘 적용되지 않는다. 아세트산 매질에서 양이온교환수지법으로 Na, K 및 Cs과 같은 알칼리 금속원소로부터 Ni을 선택적으로 분리할 수 있다<sup>1</sup>. Ni과 함께 공존하는 Ca, Mg, Al, Mn, Cr 및 Ti 등은 dimethylglyoxime(DMG)으로  $^{59,63}\text{Ni}$  radioactive source를 만드는 과정에서 함께 침전되지 않는다<sup>2</sup>. 그러나 DMG와 용해성 착물을 형성하는 Cu와 특히  $^{60}\text{Co}$ 은 선평계수법에 의한  $^{63}\text{Ni}$  계측에 큰 영향을 미치므로 미리 제거해야 한다<sup>3</sup>. 본 연구에서는  $^{99}\text{Tc}$ (화학운반자: Re)과  $^{90}\text{Sr}$ (화학운반자: Sr)을 분리한 후 회수한 옥살산 매질의 용액에 함유되어 있는 Al, Ti, Zn, Mn, Co, Cu, Pb, Se, Zr, Mo, Sn 및 Sb으로부터 Ni을 선택적으로 분리할 수 있는 기술을 개발하였다. 특히 분리시간을 단축시키기 위하여 80 mL의 옥살산 용액의 매질을 바꾸기 위하여 증발 건조시키지 않고 직접 Ni 분리에 사용할 수 있도록 하였다.

#### 3.1.1 Ni의 흡착 선택성

일정량의 Al, Ti, Zn, Mn, Co, Cu, Pb, Se, Zr, Mo, Sn, Sb 및 Ni이 함유되어 있는 옥살산 용액(pH 8.5)을 950 mg의 Ni-Resin이 충전되어 있는 분리관에 흘려 넣고 Ni의 흡착선택성을 조사하였다. 2 mg의 Ni과 함께 미량의 Co와 Cu가 흡착되

였으며 그림 1에서와 같이 100 mL의 옥살산 용액으로 분리판을 씻어도 약 10% 정도가 잔류해 있었다. 잔류 Co와 Cu는 10 mL의 2 M HCl으로 회수할 수 있다.

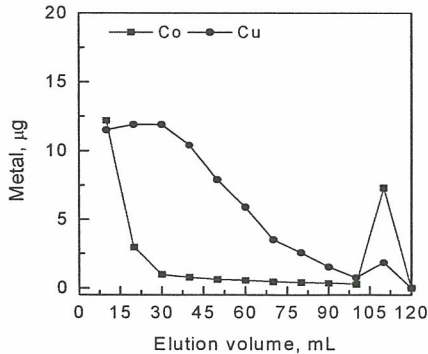


Fig. 1. Elution behaviour of Co and Cu retained on the Ni-Resin column.

### 3.1.2 Ni 흡착에 미치는 용리액의 흐름속도 영향

Ni-Resin은 Ni을 선택적으로 침전시킬 수 있는 DMG를 안정한 폴리머에 코팅시킨 흡착제로서 DMG의 소수성 때문에 수용액의 흐름이 매우 느리다. 연동펌프를 사용하여 분리판의 아래 용출구로 용액을 뽑아내도록 고안하였다. 따라서 용리액의 흐름속도에 따라 Ni의 흡착거동이 다를 것으로 예측하고 1.2~7.0 mL/min의 범위에서 Ni 흡착에 미치는 흐름속도의 영향을 조사하였다. 그림 2에 나타낸 바와 같이 조사한 흐름속도 범위에서 95% 이상의 Ni이 흡착되었지만 4.5~7.0 mL/min 범위에서는 가끔 Ni(DMG)<sub>2</sub> 침전이 폴리머로부터 벗겨져 나가는 것이 확인되었다. 본 실험에서는 1.6 mL/min을 적합한 흐름속도로 선택하였다.

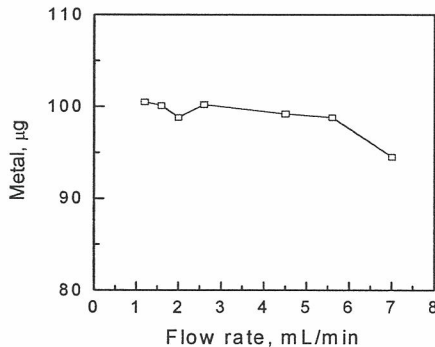


Fig.2. Flow rate effect of loading solution on recovery of Ni on the Ni-Resin column.

### 3.1.3 음이온교환수지법에 의한 Co 및 Cu의 제거

Ni-Resin에 흡착되어 있는 2 mg의 Ni과 함께 미량의 Co와 Cu를 10 mL의 9 M HCl으로 회수할 수 있다. Co와 Cu를 제거하기 위하여 9 M HCl 매질의 음이온교환수지 분리판에서 용리거동을 조사하였다. 그림 3에 나타낸바와 같이 9 M HCl 매질에서 Ni을 Co와 Cu로부터 매우 순수하게 분리할 수 있었다.

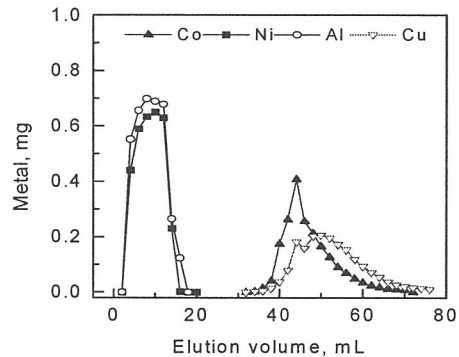


Fig. 3. Elution behaviour of Ni and co-existing metals on the anion exchange resin column

### 3.2 Ni 분리 시스템에서 Ni의 분리신뢰도 평가

Ni-Resin 분리판에서 2 mg의 Ni을 흡착시킨 후 음이온교환수지 분리판 위에 직렬로 배치시킨 다음 Ni-Resin 분리판에 20 mL의 9 M HCl을 흘러 넣으면서 용출액이 직접 음이온교환수지로 흘러 들어가게 하여 Ni만 선택적으로 회수하였다. 5 개의 모의시료를 대상으로 Ni의 회수신뢰도를 평가한 결과 회수율은 99.0%, 표준편차는 0.008 mg이었으며 상대표준편차는 0.45%이었으며, 분리시간은 이틀에서 하루로 단축되었다.

## 4. 참고문헌

- [1] Chang Heon Lee, Moo Yul Suh, Kwang Yong Jee, Won Ho Kim, J. Radioanal. Nucl. Chem., 272, 187-194, 2007.
- [2] Chang Heon Lee, Kie Chul Jung, Kwang Soon Choi, Kwang Yong Jee, Won Ho Kim, J. Korean Radioactive Waste Society, 3(4), 309-317, 2005.
- [3] Chang Heon Lee, Myung Ho Lee, Sun Ho Han, Yeoung-Keong Ha, Kyuseok-Song, J. Radioanal. Nucl. Chem., 288, 319-325, 2011.