

방사성폐기물 중의 ^{129}I 정량을 위한 요오드의 분리 및 회수

Separation and Recovery of Iodide in Radioactive Waste for ^{129}I

최계천, 한선호, 지광용
한국원자력 연구소
임석남
한국수력원자력주식회사
박상규
(주)액트

요 약

원자력 발전소에서 배출되고 있는 방사성 폐기물의 운반 및 처분과 관련하여 규제가 예상되는 대상 핵종을 선정하고, 특히 방사능 계측기로 직접 측정이 불가능한 드림 내 $\alpha \cdot \beta$ 방출핵종에 대한 농도 예측과 검증방법에 관한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 β 방출 핵종이면서 반감기가 매우 긴 $^{129}\text{I}(t_{1/2}=1.57 \times 10^7)$ 의 정량을 위하여 모의 폐기물중 중에 함유되어 있는 요오드의 분리 및 회수율을 측정하였다. 모의 폐기물중 가용성 및 난용성 시료의 전처리 방법으로 혼합산 분해법과 알칼리 용융방법을 각각 이용하였으며 두 방법에 대한 요오드의 회수율을 비교하였다. 요오드의 측정방법으로 이온 크로마토그래피를 이용하였으며 매질의 음이온성분에 의한 영향은 없었다. 두 방법의 전체 공정에서 혼합산분해에 의한 요오드의 회수율은 76.7 (RSD 1.7%)이고 알칼리용융에 의한 방법에서 모직물의 경우에는 74.3(RSD 2.2%)이고 Resin의 경우 56.5(5.6%)로 각각 나타났다.

Abstract

For the disposal of low-level radwaste from nuclear power plant need the determination of levels of radio nuclides in radwaste. These nuclides include the difficult-to-measure nuclides, so indirect methodology for the determination of the difficult-to-measure nuclides have to be developed.

In this work, for the determination of $^{129}\text{I}(t_{1/2}=1.57 \times 10^7 \text{ years})$ in low-level radwaste from nuclear power plant is investigated. Recovery of Iodide in simulated waste(UO_2 pellet) as a soluble and radwaste(resin, woolen fabric) as a insoluble samples are measured. After pretreatment of sample, I_2 are extracted from aqueous solution with CCl_4 . Then I^- are extracted from CCl_4 with 0.1M NaHSO_3 aqueous solution. Iodide in aqueous solution are determined by ion chromatography. The overall recovery yield is 76.7 (RSD 1.7%) for mixed-acid digestion method. In case of woolen fabrics, overall recovery yield is 74.3 (RSD 2.2%) and recovery of iodide in resin 56.5 (RSD 5.6%) for alkaline fusion method.

1. 서 론

^{129}I 가 생성되는 주요 발생원은 태초의 빅뱅으로부터 존재하고 있는 자연적 발생과 각 국의 핵무기 실험에 의한 핵분열생성 및 원자력발전소(이하 원전)의 운영에 의한 폐기물로부터 발생되며 주변의 환경과 생태계에 축적되고 있다. 세계 여러 나라에서는 원전을 비롯한 기타 핵시설로부터 배출되고 있는 방사성폐기물의 처리 처분과 관련하여, 방사성 및 생물학적 독성과 핵종의 반감기, 비파괴 방법으로 측정이 곤란한 $\alpha \cdot \beta$ 방출핵종 등 규제핵종 선정기준을 마련하고 이에 대한 규제를 강화하고 있다. 최근 국내에서도 원전에서 배출되고 있는 방사성폐기물의 운반 및 처분과 관련하여 규제가 예상되는 대상 핵종을 선정하고 $\alpha \cdot \beta$ 방출핵종에 대한 농도 예측과 검증방법에 관한 연구가 진행되고 있다. 규제 핵종으로 예상되는 ^{129}I 의 경우 핵분열에 의하여 생성되는 휘발성원소로서 방사선의 방출에너지가 매우 낮아(6.4Bq/ug) 직접 측정이 어려운(DTM: difficult-to-measure)대표적 방사성 원소이다. DTM 방사성 핵종에 대한 방사능의 농도를 측정하기 위하여 쉽게 측정이 가능한(ETM: easy-to-measure)방사성 핵종인 ^{60}Co , ^{137}Cs 등의 γ 방출핵종을 기준핵종으로 정하고 ^{235}U 가 핵분열을 일으켰을 때 생성된 $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ 의 방사능 비율을 척도화(scaling)하여 기준 핵종의 방사능 계측으로부터 대상 핵종의 농도를 예측하는 방법을 이용한다. 그러나 $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ 의 방사능의 비는 핵분열도(fission yield)와 원전에서 배출되는 폐기물의 종류 및 형태에 따라 다르게 되므로 고유의 척도인자(scaling factor)산출을 위하여 개별 핵종에 대한 정확하고 신뢰할 수 있는 화학 분석법이 요구되고 있다.

^{129}I 의 측정방법으로 최근 관심의 대상이 되고 있는 가속질량분광법(accelerator mass spectrometry)¹⁾과 유도결합 플라즈마 질량분광법²⁾ 비롯하여 중성자 방사화분석법(NAA: neutron activation analysis)³⁻⁴⁾ 액체섬광계수 측정법⁵⁾, Γ -ray 분광법등이 있다⁶⁻⁹⁾. ^{129}I 의 경우 낮은 에너지(0.15 MeV)의 β 입자 방출 및 비방사능(6.4 Bq/ug m)을 갖고 있으며 Γ -ray 방출세기 또한 매우 낮아 직접 측정이 어렵기 때문에 중성자조사에 의한 NAA방법을 많이 이용한다.

본 연구의 목적은 원전 등에서 배출되고 있는 가용성 및 난용성 radwastes 시료 중의 ^{129}I 정량을 위하여 시료의 전처리 및 회수방법을 고찰하였다. 가용성시료를 산 용해방법으로 전처리 하고 용해과정에서 ^{131}I 추적자를 첨가하여 각 단계별 회수율을 측정하였다. 또한 난용성 모의시료를 혼합하여 제조한 다음 알칼리 용융법으로 용해한 후 분리 및 최적의 추출조건을 조사하고 측정된 회수율을 비교하였다.

2. 실 험

2.1. 가용성 시료(모의 사용후핵연료)의 전처리

설치된 용해플라스크에 70 μL 의 ^{131}I (2.0 mCi/mL)를 가한 후 혼합산 30 mL를 가한다. 가열기로 용해온도를 97 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키면서 2 시간동안 용해시킨다. 용해 후 5 mL의 시료를 취하고 혼합산의 산도를 2.5 M 로 조절한 후 140 mg 의 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 를 첨가한다. 10 mL의 CCl_4 를 가한 후 즉시 마개를 닫고 5 분간 추출한 후 상 분리를 위하여 2시간 동안 정체시킨 다음 유기층을 취하여 역추출하고 수층의 일부를 크로마토그래프로 측정한다.

2.2. 난용성 시료(잡고체 등)의 전처리

고체 모의 시료를 잘 혼합하여 분쇄한 후 1 g을 취하여 50 mL 용량의 백금도가니에 넣고 용융제로서 5 g의 KOH 와 산화제로서 0.5 g의 KNO_3 및 Iodine 운송체로서 10 mg의 KI 를 넣고 뚜껑을 덮은 후 전기로의 온도를 450 $^{\circ}\text{C}$ 까지 천천히 올리면서 시료가 완전히 분해되어 재가 될 때

까지 용융 시킨다. 시료의 일부를 60 ml의 분액깔때기에 넣고 5%의 NaClO mL를 가하고 HNO₃를 가하여 산도를 조절한 후 10 mL의 CCl₄를 가한다. 140 mg의 NH₂OH·HCl을 가하고 5 분간 추출한 후 상 분리를 위하여 2시간 동안 정체시킨다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ¹³¹I 추적자를 사용한 요오드 회수율 측정

Fig. 1은 가용성시료를 질산으로 용해시킬 때에 시료 중에 첨가된 ¹³¹I의 감마선 세기를 측정 한 결과이다. 시료의 용해가 시작된 후 40 여분이 되면서 급격하게 감소하다가 60여분 만에 50% 정도가 감소함을 나타내었다. 용해 후 180분이 지났을 때 대부분의 요오드는 질산에 의하여 I₂로 산화되어 휘발되는 것이 확인되었다. 따라서 시료를 용해시킬 때 시료 중에 함유된 I-가 I₂로 산화되어 휘발되는 손실을 막기 위하여 IO₃⁻나 IO₄⁻와 같은 비휘발성 요오드 산화물로 변화시켜 주기 위하여 혼합산 (8.0 M HNO₃ : 10.0 M HCl, 80 : 20 mol %)의 Nitrosyl-chloride를 이용하여 가용성시료를 용해시켰다. 용해과정에서 손실된 요오드의 양을 측정하기 위하여 용해가 끝난 후의 ¹³¹I의 감마선 세기를 측정하여 Table 1에 나타냈다. 결과에서 보는 바와 같이 용해전의 ¹³¹I의 감마선의 세기가 2970 (RSD1.9%) CPS/ml이고 용해후의 값이 2715± 83.4 CPS/ml로서 약 8.5 %의 손실율을 나타내었다. Table 2는 용해후 환원제인 NH₂OH·HCl을 첨가하여 IO₃⁻(IO₄⁻)를 I₂로 환원시킨 후 비극성 용매인 사염화탄소로 추출하였다. 그 결과 평균회수율은 74.9%를 나타내었다. 마지막 회수단계인 요오드의 역 추출단계에서는 Table 3에 나타낸 바와 같이 평균 90.8%의 회수율을 나타냈으며 전체공정에 대한 회수율은 76.7(RSD 1.7%)를 나타내었다.

3.2. 알칼리 용융법에 의한 요오드의 회수율

알칼리용융법의 경우 방사성물질의 휘발 및 오염확산으로 취급방법이 쉽지 않으나 산에 잘 녹지 않는 난용성 물질(필터류, 잡고체, 수지, 모직류 등)을 용융 시킬 수 있는 장점이 있다. 모의 radwaste (resin 및 모직물류)에 요오드의 운반체로 KI, 용융제로서 KOH, 산화제로서 KNO₃를 첨가하여 혼합한 후 450℃에서 용융시켰다. 용융 후 여액을 여과한 후 혼합산에 의한 추출방법으로 추출하고 같은 방법으로 I₂를 벋검시약인 0.1 N NaHSO₃로 역추출한 후 이온크로마토그래피로 정량하였으며 사용된 분리관 및 분리조건을 Table 4에 나타내었다. 역추출된 수용액을 분리관에 주입시키고 용리액으로서 0.08 M NaCl 용액을 0.1 μl/min. 의 흐름속도로 흘려 보내면 Fig. 2서 보는 바와 같이 약 2분 후 HSO₃⁻의 피이크가, 3분 후 NO₃⁻의 피이크가 나타났다. 곧 이어 6분 후에는 I⁻의 피이크가 나타나므로 용액 속에 함유되어 있는 여러 성분은 방해받지 않고 정량할 수 있음을 알 수 있었다. Fig. 3의 표준 요오드의 양에 대한 분리피이크의 흡수피이크를 측정한 다음 시료의 상대적 분리크기를 측정하여 회수율을 측정하였으며 그 결과 모직물의 경우 74.3(RSD, 2.2%), 수지의 경우 (RSD %)의 회수율을 각각 나타내었다.

3.3. 혼합산 분해법과 알칼리 용융법에 의한 요오드 회수율 비교

가용성시료의 경우 산 처리에 의해 쉽게 분해가 되므로써 시료 중에 포함되어 있는 요오드의 추적 및 분리가 알칼리 용융에 의한 요오드의 분리 보다 용이하다. 특히 ¹³¹I추적자를 사용함으로써 단계별 요오드 회수율에 대한 보정이 가능하다. 그러나 알칼리 용융법의 경우 방사성 동위원소의 휘발로 인한 오염의 확산뿐만 아니라 작업자의 안전을 위한 차폐시설이 요구 되는 등 제한적 요건이 따르게 된다. Table 5는 요오드의 분리 및 회수과정에서 시료의 전처리 방법에 따라 회수된 결과이다. 혼합산분해의 경우 용해단계 및 추출단계, 그리고 역추출단계의 회수율을 고려한

전체공정의 회수율은 76.7(RSD 1.7%)의 회수율을 나타내었다. 알칼리 용융법에 의한 시료의 전처리의 경우 시료의 형태에 따라 회수율에 많은 차이를 나타내었다. 모직물의 경우 전체공정을 통하여 얻어진 요오드의 회수율은 74.3(RSD 2.2%)의 회수율로써 혼합산 분해법에 의한 요오드의 보정 회수율과 비슷하였다. 수지의 경우에는 56.5(RSD 5.6%)의 매우 양상이 다른 결과를 나타내었다.

4. 결 론

혼합산분해에 가용성 시료의 경우 용해전 후의 ^{131}I 의 손실율을 측정된 결과 용해단계에서 8.6%의 손실율을 나타내었고 용해 후 추출단계에서의 회수율은 74.7(RSD 2.4%)이고 역추출 단계를 거친 다음 요오드 회수율은 91.3(RSD 0.9%)로서 전체공정에 대한 최종 회수율은 67.9(RSD 1.6%)이었다. 알칼리용융방법에 의한 난용성시료의 용해전 후 요오드의 회수율은 모직물의 경우 74.32%(RSD 2.2%)의 회수율을 나타내었으나 Resin의 경우 56.5(RSD 5.6%)의 회수율을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1 N. Boukis and E. Henrich, *Radio Chimica Acta*, **55**, 37-42 (1991).
2. D. Geithoff and V. Schneider, "Prevention of the Volatilization of fission Iodine in the dissolution of UO_2 samples" NUCLEAR RESEARCH CENTER, KARLSRUHE, KFK-258,(1964).
3. N. Lavi, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **20**, 41-49 (1974).
4. D. M. Ivak, LA. Waldman, "Iodine and Cesium in oxide fuel pellets and Zircaloy-4 cladding of irradiated fuel rods", (LWBR Development Program) WAPD-TM-1394, (1979).
5. L. C. Bate and J. R. Stokely, " Determination of ^{129}I in mixed fission products by neutron activation analysis", ORNL/TM-7449, (1980).
6. Hiroshi Kamioki and Kiyoshi Hoizumi, "Determination of radioactive iodine isotopes in the ^{99}Mo produce by distillation", JAERI-M 8070, (1979).
7. H.Katagiri, O.Narita, A.Yamato, M.Kinoshita, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, **138**,187-192(1990).
8. Xiaolin, H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobasen, S. P. Nielsen and A. Aarkrog, *Anal.Chem.*, **71**, 2745-2750 (1999).
9. F.Verrezen and C.Hurtgen, *Appl.Radiat.Isot.*, **43**.1/2 pp.61-68.(1992)