

## Selective Separation of $^{59/63}\text{Ni}$ from Radioactive Wastes 방사성 폐기물 내 $^{59/63}\text{Ni}$ 의 선택적 분리

Chang-Heon Lee, Kie-Chul Jung\*, Kwang-Soon Choi,  
Kwang-Yong Jee and Won-Ho Kim

[nchleel@kaeri.re.kr](mailto:nchleel@kaeri.re.kr)

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin dong, Yusung-ku, Daejeon

\*Atomic Creative Technology Co., Ltd, 1688-5 Sinil dong, Daedeok-gu, Daejeon

이창현, 정기철\*, 최광순, 지광용, 김원호

한국원자력연구소, 대전광역시, 유성구 덕진동 150 번지

\*(주) ACT, 대전광역시, 대덕구 신일동 1688-5 번지

### 요 약

방사성 폐기물의 핵종 재고량 평가에 필요한 정량분석을 위하여 다양한 매질의 방사성 폐기물 시료로부터  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  및  $^{59}\text{Ni}$ ( $^{63}\text{Ni}$ )의 선택적 분리에 관한 연구가 수행되고 있다. 방사성 폐기물 용해용액의 화학조성을 모사하여 만든 모의 방사성 폐기물 용해용액을 사용하여 음이온교환수지법과 Sr-Spec 추출 크로마토그래피로 Re ( $^{99}\text{Tc}$  대용원소), Nb, Fe 및 Sr을 분리해 낸 후 Ni과 함께 회수되는 Ce, Ca, Mg, Al, Cr, Ti, Mn 및 Cu와 Ni의 분리 거동을 Ni-Spec 추출크로마토그래피와 양이온교환수지법으로 조사하였다. 공존원소들로부터 Ni의 선택적 분리와 기체비례계수법에 의한 방사능 측정에 적합한 radionuclide source를 만들기 위하여 공존원소들에 대한 가리움제로 ammonium citrate 및 tartaric acid를 사용하는 dimethylglyoxime 침전법의 적용에 관하여 기술하였다.

### Abstract

A study on the selective separation of  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{59}\text{Ni}$ ( $^{63}\text{Ni}$ ) from various radioactive wastes discharged from the nuclear power plants in Korea is being performed for use in their quantifications which are indispensable for the evaluation of the radionuclide inventory. Separation behaviour of Ce, Ca, Mg, Al, Cr, Ti, Mn and Cu recovered along with Ni during the separation of Re (as a surrogate of  $^{99}\text{Tc}$ ), Nb, Fe and Sr by anion exchange and Sr-Spec extraction chromatography was investigated by cation exchange and Ni-Spec extraction chromatography using synthetic radioactive waste dissolved solutions containing matrix elements such as Re, Nb, Fe, Sr, Ni, B, Na, K, Ce, Co, Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Cd, Mo, Mn, Cu, Zr, Ti and U. To purify the Ni fraction recovered and prepare a radionuclide source available for gas proportional counting, an application of the Ni precipitation procedure with dimethylglyoxime in the medium of ammonium citrate and tartaric acid solutions as a masking agent for co-existing metal ions was described in detail.

## 1. 서론

국내의 원자력발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성 폐기물을 효율적으로 관리하기 위하여 방사성 폐기물의 핵종 재고량을 정확하게 평가할 필요가 있다. 이를 위하여  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  ( $^{63}\text{Ni}$ ),  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  ( $^{137}\text{Cs}$ ),  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ),  $^{241}\text{Am}$  및  $^{244}\text{Cm}$  ( $^{242}\text{Cm}$ )을 규제핵종으로 정하고 방사성 폐기물의 핵종 분석용 최대인자와 주기적 검증기술 개발에 관한 연구가 한국원자력연구소에서 수행되고 있다.

최대인자는 비파괴 분석이 불가능한 알파선과 베타선 방출 핵종으로 구성되어 있으며  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  ( $^{63}\text{Ni}$ ),  $^{90}\text{Sr}$  및  $^{94}\text{Nb}$ 은 핵연료 조사과정에서 생성되는 핵분열생성물과 재료물질로부터 생성되는 방사화 물질로서 낮은 에너지의 X-선과 베타선을 방출하므로 정량분석을 위해서는 공존하는 핵종들뿐만 아니라 방사성 폐기물의 매질원소로 예상되는 Na, K, Li, Cs, Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Co, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U으로부터의 개별분리와 정제가 요구된다.

핵연료주기연구 분야에서 금속이온의 화학적 분리에 폭 넓게 적용되는 방법은 이온교환수지법<sup>1-2</sup> 및 유기용매추출법<sup>3-5</sup> 등이며, 유기용매추출법의 선택적 분리특성과 이온 크로마토그래피의 다단계 분리특성을 보여주는 추출 크로마토그래피가 방사성 폐액의 발생량이 작고 분리과정이 단순한 특징을 갖고 있기 때문에 핵종의 선택적 분리에 폭 넓게 적용되고 있다<sup>6</sup>. 또한 분리과정이 번거롭고 방사성 폐액의 배출량이 비교적 많은 침전법은 핵종의 분리, 정제뿐만 아니라 기체비례계수법으로 방사능을 측정하기 위해 필요한 radionuclide source를 만들기 위하여 이온 또는 추출 크로마토그래피와 함께 폭 넓게 적용되고 있다.

본 연구에서는 분리 대상의 금속이온 중 비교적 분리 선택성이 작은 Ni을 Re Nb, Fe 및 Sr으로부터 분리한 후 Ni과 함께 분리되는 Na, K, Mn, Ca, Mg, Ti, Al, Cr 및 Ce으로부터 Ni을 선택적으로 분리, 회수하기 위하여 양이온교환수지법<sup>7</sup>과 dimethylglyoxime을 다공성수지에 침윤시킨 Ni-Spec 추출 크로마토그래피<sup>8</sup>에 의한 분리거동을 비교하였다. 최종적으로 ammonium citrate/ $\text{H}_2\text{O}$  및 tartaric acid/acetone 매질에서 dimethylglyoxime에 의한 Ni 침전 거동을 비교하였으며 최적화된 분리조건에서 회수율을 측정하고 신뢰도를 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 장치

분리관을 통과하기 전후 금속이온의 농도를 측정하기 위하여 여러 원소들을 동시에 분석할 수 있는 Jobin Yvon사 (JY 50P, France)의 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기를 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 금속이온 용액을 제조하기 위하여 Spex사의 유도 결합 플라즈마 원자방출분광분석용 표준용액을 사용하였다.

### 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. 양이온교환수지는 Bio Rad사의 AG 50WX8 (100~200 mesh)을 사용하였으며 분리시간을 단축시키고 방사성 폐액의 발생을 줄이기 위하여 분리관의 수지 충전부피를 1 mL로 조절하였다. 추출 크로마토그래피

용 수지는 Eichrom사의 Ni Spec.을 사용하였으며 100~150  $\mu\text{m}$ 의 것을 350 mg 취하여 분리관을 준비하였다.

#### 2.4. Ni-Spec 추출 크로마토그래피에 의한 Ni의 분리거동

Ni 100  $\mu\text{g}$  그리고 Ca, Mg, Al, Cr, Mn, Cu 및 Ti이 각각 10  $\mu\text{g}$ 씩 함유되어 있는 ammonium citrate 매질의 모의 금속이온용액 7.5 mL (pH 9)를 Ni-Spec 분리관에 넣고 Ni의 분리에 적합한 용리액을 통과시키면서 2 mL씩 분액분취한 다음 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기로 분석하여 용출된 금속이온의 양을 결정하였다.

#### 2.5. 양이온교환수지법에 의한 Ni의 분리거동

Ni 100  $\mu\text{g}$  그리고 Ca, Mg, Al, Cr, Mn, Cu 및 Ti이 각각 10  $\mu\text{g}$ 씩 함유되어 있는 80% acetone/0.6 M HCl 또는 60% acetic acid/0.6 M HCl 매질의 모의 금속이온용액 10 mL를 양이온교환수지 분리관에 넣고 시료용액과 매질이 같은 용리액을 통과시키면서 2 mL씩 분액분취한 다음 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기로 분석하여 용출된 금속이온의 양을 결정하였다.

#### 2.6. Dimethylglyoxime에 의한 Ni의 침전

##### 2.6.1. Ammonium citrate/H<sub>2</sub>O 매질에서의 침전<sup>9</sup>

양이온교환수지 분리관을 통과한 Ni 회수용액 (10 M HCl 10 mL)을 증발건고한 후 1 M HCl 2 mL로 용해시키고 50 mL 용량의 원심분리관으로 옮긴 다음 증류수 3 mL로 씻어 넣는다. Ni 운반자 용액 (1,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 2 ml 그리고 Fe 운반자 용액 (1,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 5 방울을 넣은 다음 물중탕에서 5 분 가열한 후 0.5 mL의 진한 암모니아수를 서서히 넣어 Fe과 공존원소들을 공전시킨다. 원심분리하고 상등액을 다른 50 mL 용량의 원심분리관으로 옮긴 다음 3 mL의 0.5 M ammonium citrate를 가한 후 70~80 °C의 물중탕에 넣는다. 5 mL의 0.125 M dimethylglyoxime/ethanol을 서서히 넣고 침전물이 생성될 때까지 흔들어준 다음 물중탕에서 20 분간 가열시켜 Ni(DMG)<sub>2</sub>의 붉은색 침전물이 생성되도록 한다. 실온까지 약 1 시간 방치한 후 원심분리하여 상등액은 버리고 침전물을 10 mL의 세척용액(3 mL 0.5 M ammonium citrate + 5 mL 증류수 + 2 mL 에탄올)으로 씻은 다음 원심분리한다. 침전물을 20 mL의 차가운 증류수로 중성이 될 때까지 씻은 후 다시 원심분리한다. 소량의 에탄올을 사용하여 침전물을 무게를 알고 있는 계측용 stainless steel planchet으로 옮긴 다음 110 °C에서 45~50 분간 건조시킨 후 무게를 측정한다.

##### 2.6.2. Tartaric acid/acetone 매질에서의 침전<sup>10</sup>

양이온교환수지 분리관을 통과한 Ni 회수용액 (10 M HCl 10 mL)을 증발건고한 후 1 M HCl 2 mL로 용해시키고 50 mL 용량의 원심분리관으로 옮긴 다음 증류수 3 mL로 씻어 넣는다. Ni 운반자 용액을 0.2 mL (2 mg)와 acetone 13 mL, tartaric acid 용액(250 mg/mL) 3 mL를 넣고 필요에 따라 증류수를 1~3 mL정도 추가한다. 용액의 색이 옅은 청색으로 변하고 약간의 암모니아 냄새가 날 때까지 (pH 9) 진한 암모니아수를 넣는다. 이어서 65 °C에서 약 2 분간 중탕하고 1% dimethylglyoxime/95% ethanol을 저어주면서 5 mL를 서서히 넣는다. 65 °C에서 2 시간 중탕하고 냉각시킨 다음 원심분리한다 (여액의 pH는 8.1~8.4 부근을 유지). 20 mL의 세척액 (52% acetone)으로 3번 씻어준 다음 150 °C에서 1 시간 건조시키고 무게를 측정한다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. Ni-Spec 추출 크로마토그래피에 의한 Ni의 분리

Fig. 1에 나타낸 분리절차에 따라 Re, Nb, Fe 및 Sr을 분리한 후 남아있는 용액에는 Ni 뿐만 아니라 Na, K, Cs, Li, Ce, Mn, Ca, Mg, Al, Ti, Cu 및 Cr이 함유되어 있다. 따라서 pH 8~9 범위에서 Ni과 매우 안정한 킬레이트를 형성하는 dimethylglyoxime을 다공성수지에 침윤시킨 Ni-Spec 추출 크로마토그래피 분리관에서 Ni을 분리거동을 조사하였다. Fig. 2에 나타낸바와 같이 ammonium citrate 매질에서 (pH 9) Ce, Mn, Ca, Mg, Al, Cr 및 Ti을 제거한 후 3 M HNO<sub>3</sub>으로 Ni을 분리, 회수 할 수 있었으나 Cu가 Ni과 같은 분리거동을 보이고 있어서 Ni의 선택적 분리가 불가능하였다. 따라서 시료 내 Cu의 함량이 분리관의 흡착용량 (약 400~450 µg/350 mg Ni-Spec resin)보다 클 경우에는 Ni의 분리에는 적용하기 어려웠다.

#### 3.2. 양이온교환수지법에 의한 Ni의 분리

Ni은 HCl 매질에서 Ni<sup>2+</sup> 또는 NiCl<sup>+</sup> 착이온을 형성하여 음이온교환수지에 흡착되지 않으므로 음의 염화 착이온을 형성하지 않는 공존원소들과의 분리가 불가능하다. 또한 HCl의 농도가 증가할수록 양이온교환수지에 대한 Ni의 흡착계수가 작아지며 Co와 Cu 등과 같은 2가 양이온들과의 흡착거동이 같아서 Ni의 선택적인 분리, 회수가 어렵다. 그러나 acetone과 HCl 또는 acetic acid와 HCl과 같은 매질에서 Ni은 Ni<sup>2+</sup> 또는 NiCl<sup>+</sup>과 같은 양의 착이온을 형성하여 양이온교환수지에 세계 흡착되기 때문에 음의 착이온을 형성하는 Cu, Co, Fe(III), U, Mo, Mn, Cd, Hg 및 Pb 등으로부터의 분리가 가능하다<sup>7</sup>.

음이온교환수지와 Sr-spec 추출 크로마토그래피 분리관에서 Re, Nb, Fe 및 Sr을 순차적으로 분리한 후 Ni과 함께 분리, 회수되는 Cu, Ca, Mg, Al, Mn, Cr Ce 및 Ti의 분리거동을 양이온교환수지 분리관에서 80% acetone/0.6 M HCl 용리액을 사용하여 조사한 결과를 살펴보면 Fig. 3에 나타낸바와 같이 Cu와 Cr은 80% acetone/0.6 M HCl 매질의 시료용액 10 mL와 80% acetone/0.6 M HCl 용리액 30 mL를 통과시키는 동안 충분히 제거되었으며 Ni은 Ca, Mg, Al, Mn, Ce 및 Ti과 함께 10 M HCl 10 mL로 분리, 회수되었다.

한편, Ni 분리과정의 전단계인 Sr 분리과정에서 회수한 용리용액에는 폐기물 유형에 따라 Cu, Ca, Mg, Al, Mn, Cr, Ce 및 Ti 외에도 Na과 K이 과량 함유되어 있는 경우가 있다. 또한 80% acetone/0.6 M HCl 매질에서 Na과 K도 양이온교환수지의 대한 분배계수가 크므로 Ni의 분리에 미치는 영향을 조사한 결과 Na과 K이 과량 함유되어 있는 방사성 폐기물 시료의 경우 Ni의 분리, 회수율이 감소함을 확인하였다. 따라서 Na, K, Ca 및 Mg이 과량 함유되어 있는 시료의 경우에는 Ca과 Mg을 불산으로 침전시켜 제거한 후 Fig. 4에서와 같이 60% acetic acid/0.6 M HCl 매질의 시료용액 10 mL와 60% acetic acid/0.6 M HCl 용리액 10 mL를 통과시켜 Na과 K를 제거한 다음 80% acetone/0.6 M HCl 20 mL로 Cu와 Cr를 제거하였다. Ni은 Al, Mn, Cr, Ce 및 잔류 Ca, Mg과 함께 10 M HCl 10 mL로 분리, 회수하였다. 따라서 Cu로부터의 Ni 분리는 가능하지만 대부분의 공존원소로부터의 선택적 분리는 불가능하였다.

#### 3.3. Ni 침전법 비교

양이온교환수지 분리관으로부터 회수한 Al, Mn, Cr, Ce, Ti 및 잔류 Ca, Mg으로부터 Ni을 선택적으로 분리하고 또한 방사능 측정에 적합한 radionuclide source를 만들기 위하여 dimethylglyoxime에 의한 Ni 침전법을 선택하였다. 침전과정에서 공존원소들에 대한 가리움제로 ammonium citrate 및 tartaric acid를 사용하여 Ni의 선택적 침전거동을 비교하였다.

Ammonium citrate와 ethanol/H<sub>2</sub>O 매질에서 Ni의 평균 회수율은 79.6% 이었으며 상대표준편차는 2.2% (n=3)로서 비교적 회수 재현성이 작았다. 이것은 Ni(DMG)<sub>2</sub> 침전물의 크기가 너무 작고 원심분리관 기벽에 잘 달라붙어서 방사능 계측용 planchet에 정량적으로 옮기기 어려웠기 때문이다.

Tartaric acid와 acetone/H<sub>2</sub>O 매질에서 Ni(DMG)<sub>2</sub> 침전물의 크기를 증가시킨 J. L. Jones 등<sup>10</sup>의 방법을 사용하여 Ni과 공존원소들의 침전거동을 조사하였다. J. L. Jones 등은 Ni 침전에 미치는 Co, Cu 및 Fe의 영향만 조사하였으므로 본 연구에서는 Al, Mn, Cr, Ce, Ti, Ca 및 Mg의 공침여부도 함께 조사하였다. 이를 위하여 Ni과 공존원소들의 양을 각각 2 mg씩 넣고 생성된 침전물을 질산으로 용해시킨 후 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기로 침전물의 성분을 정량한 결과 공존성분들은 Ni과 함께 공침되지 않음을 확인하였다. 또한 Ni(DMG)<sub>2</sub> 침전물의 크기도 육안으로 구별할 수 있을 만큼 커졌다. Ni의 평균 회수율은 Table 1에서와 같이 85.6%이었으며 상대표준편차는 1.4%로서 비교적 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결론

음이온교환 및 Sr-Spec 추출 크로마토그래피로 Re, Nb, Fe 및 Sr을 순차적으로 분리한 후 회수된 Ni, Ca, Mg, Al, Ti, Cu, Na, K Cr Mn 및 Ce으로부터 Ni을 양이온 크로마토그래피와 tartaric acid/acetone 매질에서 dimethylglyoxime을 사용하는 침전법으로 선택적으로 분리, 회수할 수 있어서 실제 방사성 폐기물 용해용액으로부터 <sup>59</sup>Ni(<sup>63</sup>Ni)의 분리 및 회수에 적용할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. E. A. Huff, D. L. Bowers, Appl. Spectrosc. 43, 223 (1989).
2. H. F. Walton, R. D. Rocklin, Ion Exchange in Analytical Chemistry; CRC Press: Boca Raton, FL, (1990).
3. M. A. Floyd, R. W. Morrow, Spectrochim. Acta 38B, 303 (1983).
4. T. J. Sehagiri, Y. Babu, Talanta 31, 773 (1984)
5. R. Ko, Appl. Spectrosc. 38, 909 (1984).
6. T. Braunt, G. Ghersini, Eds.; Extraction chromatography; Elsevier: Amsterdam (1975).
7. J. Korkisch and S. S. Ahluwalia, Talanta, 14, 155 (1967).
8. Nickel 63/58 in water, Eichrom Technologies, Inc. NIW01, Rev. 1.2 (2003).
9. Vogel's text book of quantitative chemical analysis, 5th ED., pp 462-467, Longman Scientific & Technical, New York (1989).
10. J. L. Jones and L. C. Howick, Talanta, 11, 757 (1964).

Table 1. Recovery yield of Ni(DMG)<sub>2</sub> precipitate

Added Ni, mg	Found Ni, mg	Recovery, %	A.V., %	RSD, %
2	1.73	86.4	85.6	1.4
2	1.67	83.3		
2	1.71	85.3		
2	1.71	85.3		
2	1.71	85.3		
2	1.73	86.4		
2	1.69	84.3		
2	1.73	86.4		
2	1.75	87.4		

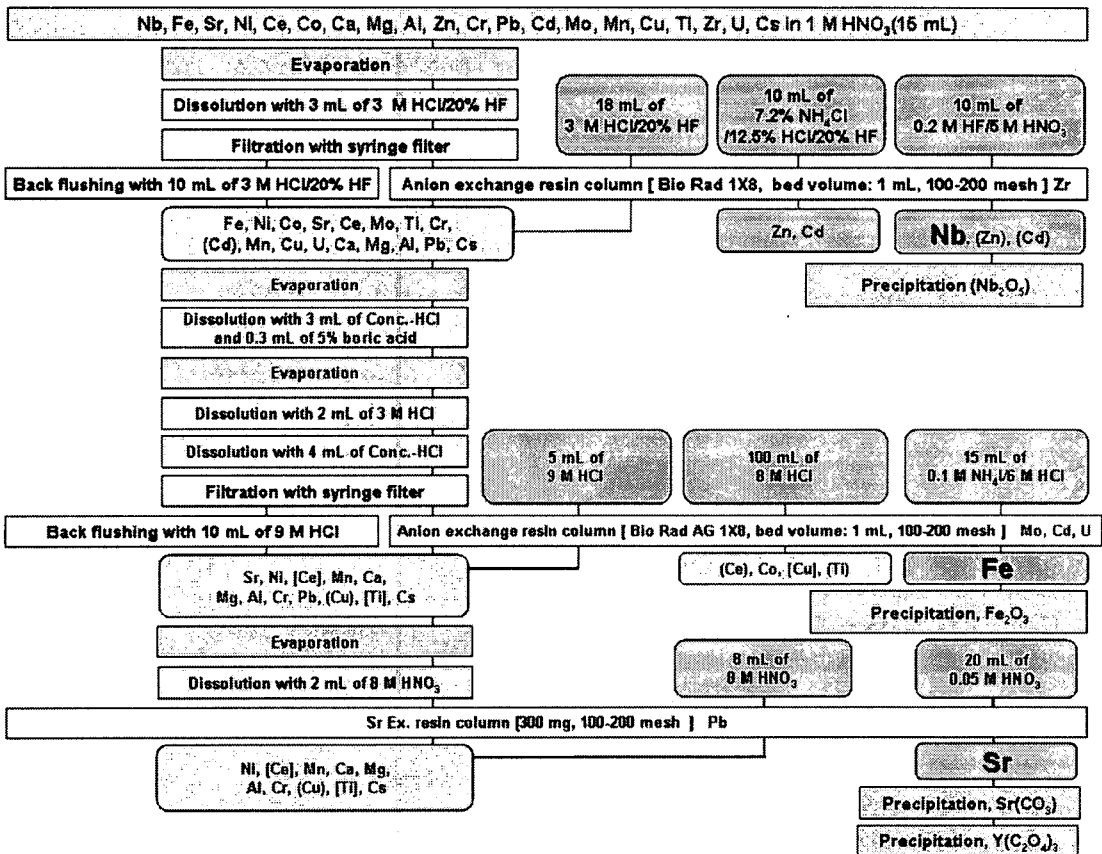


Fig. 1. Separation procedure of Nb, Fe and Sr from radioactive wastes.

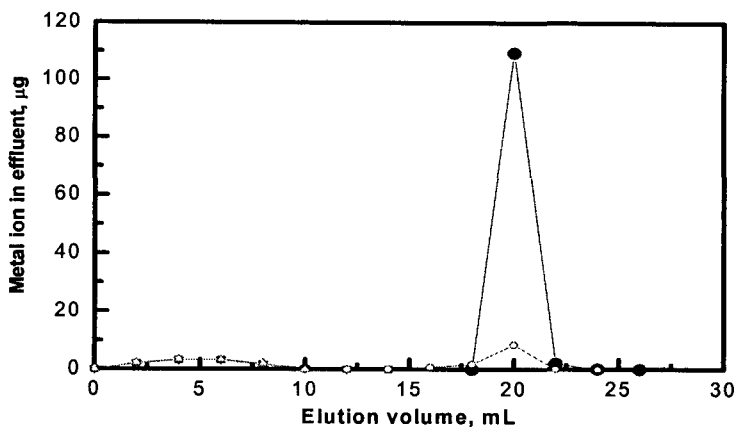


Fig. 2. Sorption behaviour of Ni extraction chromatographic exchanger for Ni and co-existing metal ions. Sample solution; 1 M HCl (2.5 mL), 1 M  $\text{NH}_4$ citrate (1 mL) and 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  (3.9 mL) : pH 9. Eluent; 0.2 M  $\text{NH}_4$ citrate (10 mL) and 3 M  $\text{HNO}_3$ (10 mL). Column; Weight : 300 mg, I.D.: 5 mm, Bed volume: 0.9 mL, Bed height: 50 mm. —■— Cr, —●— Ni, —▲— Mn, —▼— Mg, —◆— Al, —□— Ca, —○— Cu, —△— Ce.

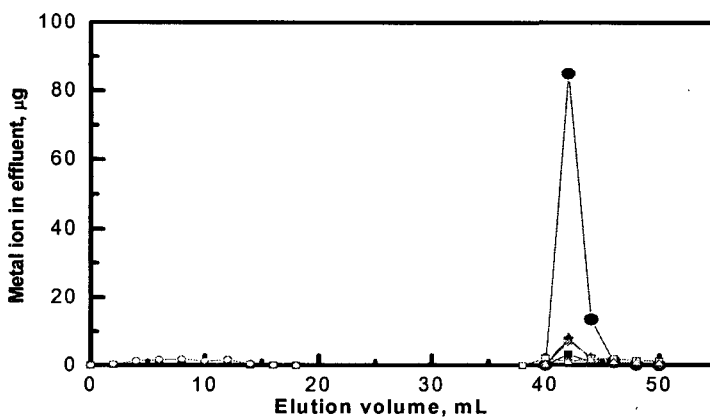
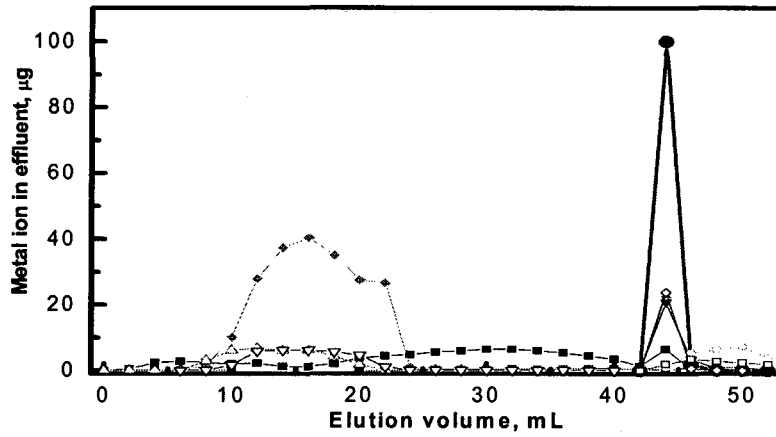


Fig. 3. Sorption behaviour of cation exchange resin for Ni and co-existing metal ions. Sample solution; 80% acetone/20% 3 M HCl and 10 mL. Eluent; 80% acetone/20% 3 M HCl(30 mL), 10 M HCl(10 mL). Cation exchange; Bio Rad AG50WX8, 100-200 mesh. Column; I.D.: 5 mm, Bed volume: 1 mL, Bed height: 55 mm. —■— Cr, —●— Ni, —▲— Mn, —▼— Mg, —◆— Al, —□— Ca, —○— Cu, —△— Ce.



**Fig. 4. Sorption behaviour of cation exchange resin for Ni and co-existing metal ions. Sample solution; 60% acetic acid/0.6 M HCl and 10 mL. Eluent; 60% acetic acid/0.6 M HCl(10 mL), 80% acetone/0.6 M HCl(20 mL), 10 M HCl(10 mL). Cation exchange; Bio Rad AG 50WX8, 100-200 mesh. Column; I.D.: 5 mm, Bed volume: 1 mL, Bed height: 55 mm. —■— Cr, —●— Ni, —▲— Mg, —▼— Al, —◆— Cu, —■— Ti, —◇— Ca, —△— Na, —▽— K, —○— Mn, —□— Ce.**