

음이온교환수지 분리관에서 옥살산 용액에 함유되어 있는 ⁵⁵Fe 및 ⁹⁴Nb의 분리거동

이창현, 오철균, 박선영, 하영경, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

nchlee1@kaeri.re.kr

1. 서론

종이, 비닐, 플라스틱, 철재, 슬러지, 폐필터 및 폐음이온교환수지 등과 같이 매질이 다양한 중·저준위 방사성폐기물을 영구 처분장에 안전하게 보관하고 효율적으로 관리하기 위하여 ⁹⁹Tc, ⁹⁰Sr, ⁵⁵Fe, ⁹⁴Nb 및 ⁶³Ni 등을 비롯한 11개의 방사성 핵종을 규제 핵종으로 지정한 방사성폐기물 인도 규정이 2005년도에 마련되었다¹. 따라서 지난 수년간 비파괴분석이 가능한 ⁶⁰Co, ^{134,137}Cs 및 ¹⁴⁴Ce와 같은 핵종 재고량으로부터 정량에 많은 시간이 소요되는 ⁹⁹Tc, ⁹⁰Sr, ⁵⁵Fe, ⁹⁴Nb 및 ⁶³Ni과 같은 규제 핵종들의 재고량을 신속하고 정확하게 평가할 수 있는 척도인자(scaling factor)와 주기적 검증기술 개발에 관한 연구가 수행되어 왔다². 방사선적 특성에 따라 이 규제 핵종들을 정량적으로 분석하기 위해서는 공존하는 핵종들뿐만 아니라 방사성폐기물의 매질 성분원소(Na, K, Li, Cs, Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Co, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti 및 Zr 등)로부터의 개별분리가 요구된다.

⁵⁵Fe와 ⁹⁴Nb는 원자로 안에서 중성자에 의해 각각 ⁵⁶Fe(n, γ)⁵⁵Fe 및 ⁹⁵Nb(n, γ)⁹⁴Nb 핵반응으로 생성되며 반감기가 각각 2.7년 및 2.0×10⁴년으로 생성량이 많거나 반감기가 매우 길어서 방사성폐기물 처분에 관련해서 중요하게 취급되는 핵종들이다. ⁵⁵Fe와 ⁹⁴Nb를 음이온교환수지법으로 분리할 수 있다^{3,4}. 그러나 ⁶⁰Co 등과 같은 공존 핵종과 매질 성분원소들로부터 이들을 선택적으로 분리하기 위해서는 전 단계의 ⁹⁰Sr 분리과정에서 회수한 용출액을 증발 건조시키고 ⁵⁵Fe와 ⁹⁴Nb의 분리에 적합한 매질의 용액을 만들어야 하기 때문에 분리를 위한 전처리에 과도한 시간이 소요된다. 따라서 본 연구에서는 ⁹⁰Sr 분리과정에서 회수한 옥살산 매질의 용액을 단순히 pH 만을 조절한 후 화학운반자로 첨가한 Fe과 Nb을 음이온교환수지 분리관에 흡착시킨 후 HF 그리고 HF와 HCl 또는 HNO₃의 혼합산을 용하여 순차적으로 분리할 수 있는 기술을 개발하고 신뢰도를 평가하였다.

2. 본론

2.1 분리관 준비

Fe과 Nb을 순차적으로 분리하기 위하여 폴리프로필렌 재질의 분리관(Econo-Pac Disposable Chromatography Column, 20 mL, Bio Rad, U.S.A.)에 10 mL의 음이온교환수지(Bio Rad, AG 1×8, 100~200 mesh)를 충전시켜 사용하였다.

2.2 방사성폐기물 시료로부터 Fe 및 Nb의 분리

각각 1 mg씩의 Al, Ti, Zn, Mn, Zr, Pb, Co, Cr, Cu, Mg, Ba, Sn, Sb, U 및 Mo, 50 mg의 Ca 그리고 ⁹⁹Tc, ⁹⁰Sr, ⁵⁵Fe, ⁹⁴Nb 및 ^{59,63}Ni의 분리 회수를 측정을 위한 화학운반자로 Re(3 mg), Sr(3 mg), Fe(20 mg), Nb(20 mg) 및 Ni(3 mg)이 함유되어 있는 모의 방사성폐기물 용해액을 사용하여 그림 1의 절차에 따라 순차적으로 분리하였다. Re과 Sr을 각각 음이온교환수지법과 침전법으로 분리한 후 회수한 옥살산 매질의 용액에는 Re과 Sr을 제외한 대부분의 성분원소들이 함유되어 있다. 본 연구에서는 Fe과 Nb를 비롯한 많은 성분원소들이 옥살산과 음이온 착물을 형성하며 음이온교환수지에 대해 이들의 분배계수 차이가 있음을 이용하여 pH와 옥살산 농도만 조절하여 Fe과 Nb을 신속하게 분리하도록 최적화 하였다.

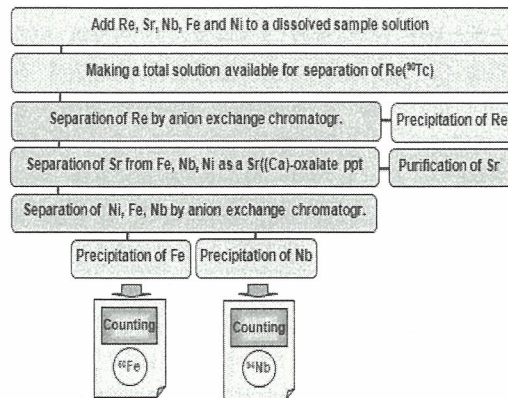


Fig. 1. Separation procedure of Re, Sr, Fe and Nb.

2.3 옥살산 매질에서 Fe과 Nb의 흡착거동

Sr을 분리한 후 회수한 용액의 옥살산 농도는 약 0.25 M이다. 이 농도범위에서 pH를 3~6 범위로 조절하면서 Fe, Nb 및 Ni과 함께 회수된 매질 성분원소들의 분리거동을 조사하였다. 이를 위하여 Fe, Nb 및 Ni과 함께 매질 성분원소들이 함유되어 있는 70 mL의 시료용액을 음이온교환수지 분리관에 흘려 넣고 70 mL의 0.3 M 옥살산 세척액을 흘려 넣어 얻은 크로마토그램을 그림 2에 나타내었다. pH 3에서는 Mo과 Ti이 전혀 용출되지 않았으나 pH 4.5~5에서는 일부 용출되었다. 또한 pH 6 이상에서는 Mo, Ti, Zr 및 Nb 등이 침전되기 시작하였으므로 적합한 pH는 4.5~5 범위이었다. 그림에 나타낸 바와 같이 ^{59,63}Ni 회수율 평가를 위하여 첨가한 Ni 화학운반자는 다음 단계의 Ni 분리를 위하여 정량적으로 회수되었으며 Fe, Nb 및 U은 세계 흡착되어 있었다.

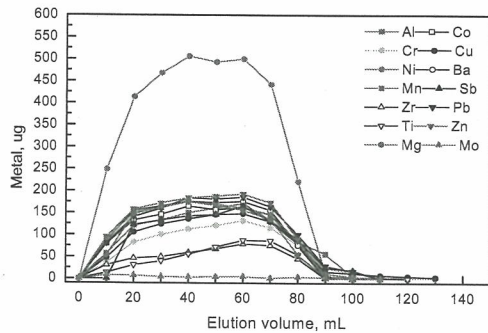


Fig. 2. Separation behaviour of Ni and matrix metals in a synthetic radioactive waste dissolved solution on the anion exchange resin column.

2.4 Fe 및 Nb의 탈착거동

그림 2에 나타낸 바와 같이 연구 대상의 대부분 성분원소들은 Ni과 함께 용출되었지만 미량의 Al과 그리고 Cr, Mo, Zr, Ti, Sb 및 Sn이 분리관에 흡착되어 있다. HF 및 HCl 또는 HNO₃의 HF 혼합산 매질에서 음이온교환수지에 대한 흡착 및 탈착거동⁵⁻⁷을 보이고 있는 이들의 흡착거동을 조사하고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 약 0.25 M 옥살산 매질(pH 4.5~5)에서 음이온교환수지 분리관에 Fe 및 Nb를 흡착시키고 함께 흡착된 미량의 Al과 Zn는 25 mL의 4 M HF를 통과시켜 제거하였다. 계속해서 60 mL의 4 M HF를 흘려 넣어 Fe을 선택적으로 회수시킬 수 있었으며 이후 100 mL의 3 M HCl/20% HF를 통과시켜 Cr,

Mo, Sb, Sn, Ti, U, Zr 및 4 M HF으로 완전히 용출되지 않았던 Al을 제거한 한 다음 40 mL의 0.2 M HF/5 M HNO₃을 흘려 넣어 Nb을 회수할 수 있었다.

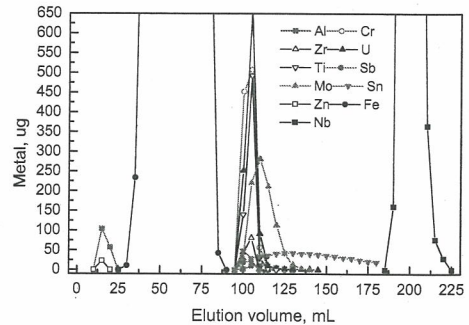


Fig. 3. Separation behaviour of Fe and Nb from matrix metals in a synthetic radioactive waste dissolved solution on the anion exchange resin column.

3. 결론

3.1 Ni 분리신뢰도 평가

5 개의 모의 방사성폐기물 용해액을 대상으로 그림 1의 분리절차에 따라 Fe과 Nb를 분리하고 회수 신뢰도를 평가한 결과 Fe과 Nb의 회수율은 각각 93.2±1.1% 및 87.3±0.8%이었으며 실제 16개의 시료를 대상으로 이들을 분리할 때 소요된 시간은 약 6시간으로 신속하고 신뢰할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] Ministry of Science and Technology in Korea, Notice No. 2005-18(18 June, 2005).
- [2] H. J. Hong, "Correlation of radionuclides assayed in radwastes from Korea", ICEM '05 Conference, 2005.
- [3] Chang Heon Lee, et. al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 272, 187 (2007).
- [4] Chang Heon Lee, et. al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 288, 319 (2011).
- [5] E. A. Huff, anal. Chem., 36, 1921 (1964).
- [6] W. G. Faix, R. Caletka and V. Krivan, Anal. Chem., 53, 1721 (1981).
- [7] D. Truben, et al., Anal. Chim. Acta, 374, 149 (1998).