과량의 칼슘이 포함된 방사성폐기물 내 Sr, Fe, Nb, Ni 분리법에 대한 연구

유정보*, 이혜주, 서경원, 안홍주, 지광용
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*yoojungbo@kaeri.re.kr

1. 서론

국내의 원자력발전소에서 발생하는 방사성폐기물은 고준위 폐기물과 중·저준위 폐기물로 구분하여 처리하고 있다. 고준위 폐기물의 발생원은 사용 후 핵연료인 반면, 중·저준위 폐기물은 비교적 다양한 발생원을 갖고 있다. 이 중에서 고체 방사성폐기물은 주로 폐필터, 농축폐액, 작업자들이 사용한 작업복, 각종 공구류 및 제염지 등에서 발생한다. 또한, 일부는 비파괴검사 등 병원에서의 의료, 연구로의 운영 등에서도 발생한다. 중·저준위 방사성폐기물의 대부분은 주된 발생시설인 원전부지 내에 임시로 저장되어 있으며, 원전부지 이외의 저장장소는 한국원자력연구원이다. 본 연구원은 2015년 11월 6일을 시작으로 중·저준위 방사성폐기물 800드럼(1드럼 당 200리터)을 경주 처분장으로 이송하는 한편, 2016년부터는 매년 대전에 보관되어 있는 방사성폐기물 800드럼을 방폐장으로 운반할 계획이다.

중·저준위 방사성폐기물이 영구 처분장으로 이송될 때, 방사성폐기물의 안전한 보관을 위해서는 원자력안전위원회에서 제공하는 인도규정을 필히 따라야 한다. 원안위 고시 제2014-003호에 의하면, ^{3}H,^{14}C,^{60}Co,^{59}Ni,^{63}Ni,^{90}Sr,^{94}Nb,^{99}Tc,^{129}I 및 ^{137}Cs을 포함한 10개 핵종 및 전알파 핵종의 방사능 농도를 규명하도록 요구하고 있다. 특히, ^{55}Fe,^{59}Ni,^{63}Ni,^{90}Sr 및 ^{94}Nb 는 핵분열생성물과 조사과정에서 재료물질로부터 생성되는 방사화 물질로서, 낮은 에너지의 X-선과 베타선을 방출한다. 따라서 정량분석을 위해서는 각각의 핵종을 개별적으로 분리 및 정제하는 과정을 반드시 거쳐야 한다. 이에 따라, 본 연구원에서는 지금까지 수차례에 걸쳐 ^{55}Fe, ^{59}Ni,^{63}Ni,^{90}Sr및 ^{94}Nb 핵종을 순차적으로 분리 및 회수하는 일련의 과정을 확립해왔다. 하지만, 최근 들어 과량의 칼슘이 포함된 분석시료의 개수가 증가하고 있다. 칼슘의 경우 화학적 거동이 Sr 과 유사하기 때문에, 타겟핵종의 효율적인 분리에 주된 방해요인으로 작용하고 있다.

본 연구에서는 pH 를 변화시켜가며, 과량의 칼슘이 포함된 방사성폐기물 내 Sr, Fe, Nb, Ni 을 효과적으로 분리해낼 수 있는 과정을 다음과 같이 두 단계로 나누어 기술하였다. 1) Sr, Ca 에 비해 상대적으로 용해도곱 상수가 큰 Fe, Nb 및 Ni 핵종을 1차적으로 침전 및 분리. 2) Sr 과 Ca 핵종만이 포함된 상등액을 취한 후, 강한 산성조건에서 옥살산을 첨가에 의한 Ca-oxalate 착물 형성. 이 분리법을 적용할 경우, 방해핵종으로 작용하는 과량의 칼슘이 포함된 방사성폐기물 내 Sr, Fe, Nb 및 Ni 핵종을 효율적으로 분리할 수 있으며, 각 핵종별 방사능 농도를 규명할 수 있다.

2. 본론

2.1 시약 및 용액

실험에 사용된 모든 시약은 추가 정제과정을 거치지 않았으며, 증류수는 탈염수를 Milli-Q plus Ultra-Pure Water System (Millipore)에 통과시킨 것을 사용하였다. ^{55}Fe,^{59}Ni,^{63}Ni,^{90}Sr및 ^{94}Nb 의 분리 및 회수율 측정을 위한 화학운반자용 시약은 Spex 사의 ICP-AES 검정용 표준용액 (10,000 mg/mL)을 사용하였으며, 다음과 같이 핵종별로 Sr (3 mg), Fe (20 mg), Nb (20 mg), Ni (2 mg) 이 함유되어 있는 모의 방사성폐기물 용해액을 사용하였다. 칼슘표준용액은 Sigma-Aldrich 사의 $CaCO_3$분말을 질산용액에 녹여서 직접 제조한 후 (100,000 mg/mL)사용하였으며, 첨가한 양은 1500 mg 이었다.

2.2 기기 및 장치

본 실험에서 금속이온의 정량 및 정성적인 분석을 수행하기 위해서, 여러 원소들을 동시에 분석할 수 있는 유도 결합 플라즈마 원자방출분광분석기 (ICP-AES, Jobin Yvon 사, France)를 사용하였다.

2.3 과량의 칼슘이 포함된 모의 방사성폐기물 시료로부터 Fe, Nb 및 Ni 의 분리

20 mL 의 0.5M HNO_3이 들어있는 50 mL 원심분리관에 Sr (3 mg), Fe (20 mg), Nb (20 mg),

Ni (2 mg) 및 과량의 Ca (1500 mg)을 첨가하였다. 교반기 위에서 약 15분간을 충분히 섞어준 후, 10% 의 NH_4OH 용액을 점적하며 pH 영역을 6에서 11까지 조절해주었다. 침전반응이 완전히 일어날 수 있게끔 충분한 시간을 두고 실험을 진행하였으며, 반응이 종결된 후에는 원심분리과정(4000 rpm, 5 min)을 통해 침전을 분리하였다. Fe, Nb 및 Ni 핵종이 선택적으로 침전되었는지 여부를 검증하기 위해 ICP-AES 분석을 수행하였다.

2.4 강한 산성조건에서 옥살산 첨가에 의한 Ca-oxalate 착물의 생성 및 제거

2.3 과정이 종결된 후 얻은 상등액을 취해, 진한 질산을 0 mL 에서 5 mL 까지 정량적으로 첨가해주었다. 이 후, 금속이온과 옥살레이트이온과의 착물형성을 위해 옥살산을 추가적으로 넣어준 후, 약 15분간을 충분히 교반해주었다. 흰색침전이 생성된 후에는 원심분리과정(4000 rpm, 5 min)을 통해 침전을 분리하였다. Sr 과 Ca 핵종이 선택적으로 분리되었는지 여부를 확인하기 위해 ICP-AES 분석을 수행하였다.

3. 결론

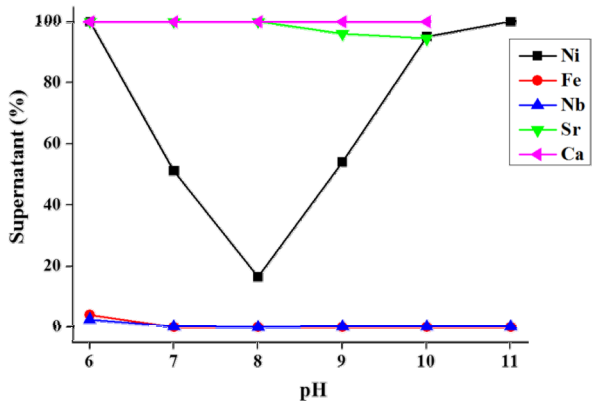

Fig. 1. pH-induced precipitation behavior of Sr, Fe, Nb, Ni and large amount of Ca.

Fig. 1은 pH 범위에 따른 각 핵종별 침전 거동에 대한 경향성을 도시한 결과이다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이, Ca 과 Sr 핵종은 pH 6~11 전범위에 걸쳐 침전 생성율이 0%에 가까운 경향성을 보인 반면, Fe 과 Nb 핵종은 pH 6~11 전범위에 걸쳐 100%에 수렴하는 침전거동을 나타내었다. 반면 Ni 핵종의 경우, pH 8 까지는 침전 양이 증가(16.41%)하다가 pH 8 이후에는 침전 양이 감소하는 경향성을 나타내었다. 이처럼 pH 범위를 8 부근으로 조절할 경우, Fe, Nb 그리고 Ni 핵종을 효과적으로 분리해 낼 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

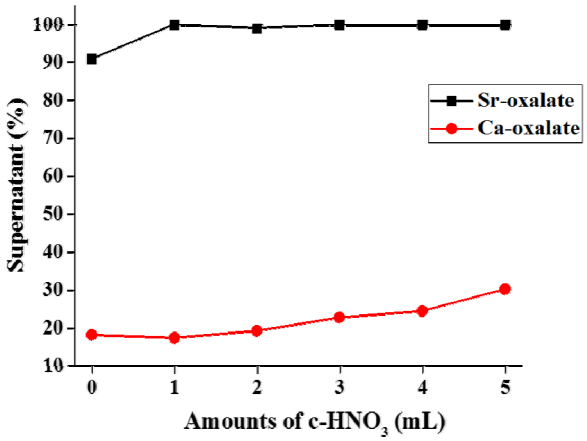

Fig. 2. The effects of adding nitric acid in oxalic acid medium to precipitate Ca and Sr as an oxalate complex.

Fig. 2는 옥살산 매질에서 질산첨가량에 따른 Ca, Sr 의 옥살레이트 착물형성에 대한 침전 거동을 나타낸 그래프이다. Sr 핵종의 경우에는 질산첨가량과 옥살레이트 착물을 형성하는 반응사이의 연관성이 거의 없음을 확인할 수 있었다. 반면에 Ca 핵종의 경우에는 질산첨가량이 1 mL 일 경우, 가장 효과적으로 침전을 형성함을 확인하였다. 이 연구를 통해, Sr 과 Ca 핵종은 옥살산 매질에서 적당량의 질산을 첨가해주었을 경우 효과적으로 분리할 수 있었다.

4. 참고문헌

[1] C. H. Lee, M. Y. Suh, K. Y. Jee, and W. H. Kim, J. Radioanal. Nucl. Chem., 272, 187-194, 2007.

[2] C. H. Lee, M. H. Lee, S. H. Han, Y.K. Ha, and K.S. J. Radioanal. Nucl. Chem., 288, 319-325, 2011.

[3] C. H. Lee, H. J. Ahn, J. Lee, Y.K. Ha, and J.Y. Kim, J. Radioanal. Nucl. Chem., 308, 809-816, 2016.