

Precipitation behaviors of Cs and Re(Tc) by NaTPB and TPPCl from a simulated fission products-(Na₂CO₃-NaHCO₃)-H₂O₂ solution

모의 FP-(Na₂CO₃-NaHCO₃)-H₂O₂ 용액으로부터 NaTPB 및 TPPCl에 의한 Cs 및 Re(Tc)의 침전 거동

Eil-Hee Lee¹⁾, Jae-Gwan Lim, Dong-Yong Chung, Han-Beum Yang and Kwang-Wook Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon

이일희¹⁾, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received January 26, 2010 / Revised March 08, 2010 / Approved April 02, 2010)

Abstract

In this study, the removal of Cs and Tc from a simulated fission products (FP) solution which were co-dissolved with U during the oxidative-dissolution of spent fuel in a mixed carbonate solution of (Na₂CO₃-NaHCO₃)-H₂O₂ was investigated by using a selective precipitation method. As Cs and Tc might cause an unstable behavior due to the high decay heat emission of Cs as well as the fast migration of Tc when disposed of underground, it is one of the important issues to removal them in views of the increase of disposal safety. The precipitation of Cs and Re (as a surrogate for Tc) was examined by introducing sodium tetrphenylborate (NaTPB) and tetraphenylphosponium chloride (TPPCL), respectively. Precipitation of Cs by NaTPB and that of Re by TPPCL were completed within 5 minutes. Their precipitation rates were not influenced so much by the temperature and stirring speed even if they were increased by up to 50°C and 1,000 rpm. However, the pH of the solution was found to have a great influence on the precipitation with NaTPB and TPPCL. Since Mo tends to co-precipitate with Re at a lower pH, especially, it was effective that a selective precipitation of Re by TPPCL was carried out at pH of above 9 without co-precipitation of Mo and Re. Over 99% of Cs was precipitated when the ratio of [NaTPB]/[Cs]>1 and more than 99% of Re, likewise, was precipitated when the ratio of [TPPCL]/[Re] >1.

Key words : Cs, Re, Tc, Selective precipitation, NaTPB, TPPCL, Carbonate, Solubility

요약

본 연구는 H₂O₂가 함유된 (Na₂CO₃-NaHCO₃) 혼합 탄산염 계에서 사용후핵연료를 산화용해할 시 U과 함께 공용해 되는 Cs, Te, Tc, Mo 등의 핵분열생성물로부터 Cs과 Tc의 선택적 침전 제거 거동을 규명하였다. Cs과 Tc은 각각 장수명 핵종으로 지하에서의 빠른 핵종 이동성과 고방열성 등으로 최종 처분 시 처분 환경을 저해하는 핵종으로 처분 안전성 제고 측면에서 이들의 제거는 중요한 과제 중의 하나이다. Cs과 Re (Tc

1) Corresponding Author. E-mail : nehlee@kaeri.re.kr

대용원소)의 선택적 침전제로는 각각 NaTPB, TPPCl를 선정하였으며, NaTPB에 의한 Cs 침전 및 TPPCl에 의한 Re 침전 모두 5분 이내로 매우 빠르게 이루어졌으며, 온도를 50℃, 교반속도를 1000 rpm 까지 증가시켜도 이들의 침전 속도에는 별 영향이 없었다. NaTPB 침전 및 TPPCl 침전에 있어 가장 중요한 요인은 침전 용액의 pH 이며, 특히 TPPCl에 의한 Re의 선택적 침전의 경우 낮은 pH 에서 Mo가 Re과 공침되므로 pH 9 이상에서 수행하는 것이 효과적이다. 그리고 [NaTPB]/[Cs] 및 [TPPCl]/[Re]의 몰 농도 비 1 이상에서 Cs 및 Re을 각각 99% 이상 선택적으로 침전 제거할 수 있었다.

중심단어 : 세슘, 레늄, 테크네튬, 선택적 침전, NaTPB, TPPCl, 탄산염 용액, 용해도

1. 서론

최근의 사용후핵연료 (Spent Fuel, SF)의 관리 방안으로는 고준위 폐기물 (High Level radioactive Waste, HLW)의 부피 저감화 및 방사성 독성 제거에 의한 위해도 저감화로 최종 처분부지의 이용을 확대를 추진하고 있으며, 나아가서는 초우라늄 원소 (Transuranium, TRU)의 재활용까지도 검토하고 있다 [1,2].

국도가 협소한 우리나라의 경우 또한 향후 HLW의 처분은 한정된 부지 내에 많은 양의 폐기물을 처분해야 하며, 폐기물의 발생량을 획기적으로 줄일 수 있는 새로운 기술개발이 필요할 것으로 보인다. 이를 위해서는 SF의 대부분을 차지하고 있는 Uranium (U)을 고순도로 분리하여 이를 저준위 폐기물 (Low Level radioactive Waste, LLW)화하면 HLW의 처분 양을 대폭적으로 감용시켜 처분 부지 능 (capacity)을 크게 확대시킬 것이다. 그러나 SF로부터 U를 분리하기 위한 기존의 화학 처리에서는 Pu의 발생으로 인하여 핵확산에 대한 저항성이 문제점으로 대두되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 이를 극복하기 위한 방안으로 Fig. 1의 SF로부터 U만을 선택적으로 산화용해 시켜 회수하는 기술을 개발하고 있다 [3,4]. 이때 TRU는 불용해 산화물 잔사물이나 가수분해 침전물로 잔존하게 하고, 기타 핵분열생성물 (Fission Product, FP)은 최소한으로 공용해 되도록 하는 것이 중요하며, TRU가 함유되지 않은 U만의 회수로 핵확산에 대한 보다 높은 저항성 유지 및 사

용한 탄산염은 2차 폐기물의 발생 없이 쉽게 재순환시킬 수 있어 보다 자연친화적 기술이 될 것으로 기대된다.

탄산염 (carbonate) 용액에 의한 SF의 산화용해/침전 연구는 대부분이 영구처분 시 장기 안전성 관점에서 저농도 탄산염 용액에서의 지하 핵종이동에 관련한 각 금속이온의 용해도 특성 및 각 금속이온과 탄산염 용액 간의 착물 형성 등에 대해서 수행되고 있을 뿐 [5,6], 고농도 탄산염 용액에서는 극히 미미한 실정이다. 또한 대부분의 연구가 U에 집중되어 있으며 [7,8], 탄산염 용액에서 U과 함께 공용해되는 [9,10] Technetium (Tc), Cesium (Cs), Molybdenum (Mo), Tellurium (Te) 등의 FP 분리 및 이의 최종 처리에 관련한 연구는 전무한 실정이다. 여기서 ⁹⁹Tc (반감기=2.23x10⁵년)은 장수명 (long-lived half life) 핵종으로 지하에서 핵종 이동이 빠르고, Cs의 경우 ¹³⁵Cs (반감기=2.30x10⁶년)는 장수명 핵종으로, ¹³⁷Cs (반감기=약 30년)은 고방열성 핵종으로, 최종 처분 시 처분 환경을 저해하므로 장시간의 관리기간이 필요한 핵종들이다 [11].

따라서 본 연구는 (Na₂CO₃-NaHCO₃)의 혼합 탄산염 용액에서 SF를 산화용해할 시 U과 함께 공용해 되는 FP 중에서 각각 장수명 핵종으로 지하에서의 빠른 핵종 이동성과 고방열성 등으로 처분 환경을 저해하는 Tc 및 Cs을 선택적으로 침전하여 제거하는 것을 목적으로 수행하였다. 우선 침전 모의 FP 용액은 FP-산화물을 (Na₂CO₃-NaHCO₃)-H₂O₂ 용액으로 산화용해한 후 여과한 여액 (filtrate)을 사용하였으며, Cs과

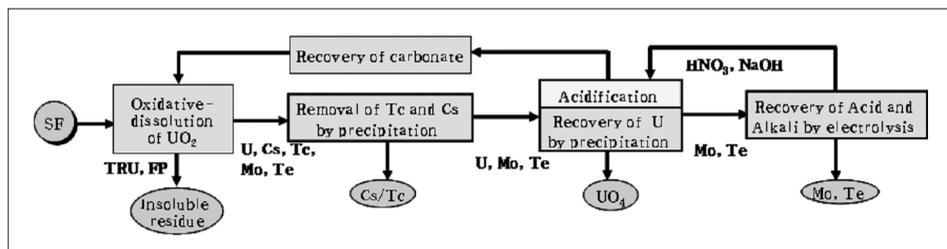


Fig. 1. Conceptual flow diagram for oxidative-dissolution of U alone in carbonate solution.

Re (Tc의 대응 핵종)의 농도 및 침전제의 농도 변화, 그리고 용액 내 pH, 침전시간, 온도 및 교반속도 등을 변화시키면서 Cs과 Re의 선택적 침전 분리능을 평가하였다. 이는 Fig. 1의 탄산염 용액 계에 의한 U의 산화용해 시스템 구축 시 요구되는 처분환경 저해핵종 (Cs, Tc 등)의 제거 공정 개발에 중요한 기초 자료로 활용될 것이다.

II. 실험

가. 침전 모의 FP 용액

모의 FP 원소로는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 (Na₂CO₃-NaHCO₃)-H₂O₂ 혼합 탄산염 용액에서 용해되는 Cs, Re, Te, Mo, Nd 등이 함유된 5성분 계로 구성하였으며, 우선 이들의 산화물을 0.5 M (Na₂CO₃-NaHCO₃)-0.5 M H₂O₂ 용액으로 산화용해한 다음 여과한 여액을 NaTPB (Sodium tetraphenylborate) 및 TPPCl (Tetraphenylphosphonium chloride)에 의한 처분환경 저해핵종 (Cs, Tc 등)의 선택적 분리를 위한 침전 모의 FP 용액으로 준비하였다. 이때 사용된 각 원소의 화합물, 조성 및 산화용해한 후 여과한 여액 (침전 모의 FP 용액) 내의 각 원소의 농도와 SF 내에 함유되어 있는 FP 원소의 무게 비 [11]는 Table 1과 같다. 여기서 Re은 용액에서 Tc과 화학적 성질이 거의 유사하여 [12,13] Tc의 대응물질로 이용하였다. 그리고 Cs은 산화물 형태의 시약을 구입할 수 없어 탄산염 화합물 형태의 시약을 사용하였다. 이는 Cs-탄산염 화합물이 Cs-산화물과 같이 탄산염 용액에서 높은 용해도를 가지고 있기 때문이며 [5,14], 그밖에 나머지 Mo, Te, Nd 등은 모두 산화물 형태의 시약을 사용하였다.

침전 모의 FP 용액을 제조하기 위하여 사용한 각 원소의 산

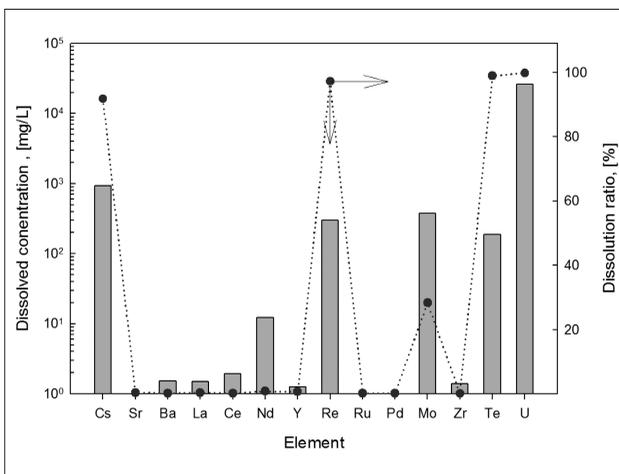


Fig. 2. Dissolved concentrations and dissolution ratios of simulated FP-oxides in the 0.5 M (Na₂CO₃-NaHCO₃)-0.5M H₂O₂ solution for 2 hour-dissolution.

화물 및 탄산염 화합물 등과 이를 산화용해하기 위해서 첨가한 H₂O₂, Na₂CO₃, NaHCO₃ 그리고 침전제로 사용한 NaTPB와 TPPCl은 모두 특급 시약 (Aldrich, Acros Organics 및 Alfa Aesar)으로 추가의 정제 과정 없이 직접 사용하였다.

나. 실험방법

모든 침전 실험은 회분식으로 25±1°C, 400 rpm에서 수행하였다. 우선 화학저울 (Precisa XT320M, Precisa Instruments Ltd.)을 이용하여 정확히 칭량 (weighing)된 각 원소의 산화물 및 탄산염 화합물을 250 mL의 0.5 M (Na₂CO₃-NaHCO₃)-0.5 M H₂O₂ 용액에서 2시간 동안 용해하였다. 이를 원심 분리기 (Hanil-3, 한일 산업사)를 이용하여 고-액 분리하고 여액만을 취하여 각 원소의 농도를 분석한 후 이를 Cs 및 Re의 선택적 침전 실험을 위한 침전 모의 FP 용액으로 준비하였다. 그런 다음 온도, 교반속도 및 시간 조절이 가능한 다중 교반기 (Multi hot plate stirrer, Super-Nuova Multiplace, Barnstead/thermolyne)를 이용하여 실험 조건에 맞추어 각각의 침전제를 첨가하고 1시간 동안 침전시켜 완전히 평형이 이루어지도록 하였다. 그런 후 이를 다시 원심 분리기로 고-액 분리하여 상등액 (supernatant) 내 금속 이온 농도를 분석하였다. 이때 침전물에 있는 각 금속이온의 농도는 물질 수지식에 의해 계산하였다.

다. 분석

Cs은 AA (Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer 3100)를 이용하여, 기타 Sr, Ba, La, Ce, Nd, Y, Re, Ru, Pd, Mo, Zr, Te 및 U 등의 원소는 ICP (Inductive Coupled Plasma Spectrophotometer, ISA Jobin-Yvon JY 50P and JY 38 Plus)를 이용하여 농도를 분석하였으며, 침전 전후 용액 내 pH 변화는 pH meter (ORION 820A+, Thermo Electronic Corporation)로 측정하였다. 그리고 각 원소의 용해율 (dissolution ratio, *D*) 및 침전을 (precipitation ratio, *P*)는 다음식으로 계산하였다.

$$D(\%) = \frac{W_M}{W_{M,i}} \times 100, \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$P(\%) = \frac{(C_{M,i} - C_{M,f})}{C_{M,i}} \times 100$$

여기서 *W_{M,i}* 및 *W_M*는 금속 이온의 초기 량 (g) 및 용해액 내 함유된 금속이온의 량 (g)를 의미하며, *C_{M,i}* 및 *C_{M,f}*는 산화용해된 모의 FP 용액 내 금속 이온의 농도 (mg/L) 및 침전 여과 후 상등액에 함유되어 있는 금속 이온의 농도 (mg/L)를 의미한다.

III. 결과 및 토의

Fig. 2에는 FP-산화물을 0.5 M (Na₂CO₃-NaHCO₃)-0.5 M H₂O₂ 용액에서 2시간 (25°C, 400 rpm) 용해시켰을 때 각 원소의 용해 농도 및 용해율이 나타나 있다. 용해 FP 원소로는 Cs, Re, Te, Mo 등이 있으며, 기타 Sr, Ba (BaO, 0.211 g), La (La₂O₃, 0.145 g), Ce (CeO₂, 0.291 g), Y (Y₂O₃, 0.059 g), Ru (RuO₂, 0.285 g), Pd (PdO, 0.154 g) 및 Zr 등의 원소는 모두 2 mg/L 이하로, 그리고 Nd는 약 11 mg/L 정도로 거의 불용해 됨을 알 수 있다. 이는 탄산염 용액에서 Cs, Re, Te, Mo 등을 제외한 기타 원소의 용해도 (solubility)가 매우 낮음에 기인 한다 [9,10,14]. 한편 U의 경우는 UO₂ 1.5 g을 0.5 M (Na₂CO₃-NaHCO₃)-0.5 M H₂O₂ 용액 50 mL에서 2시간 용해시킨 것으로 이때 U 농도는 약 26.5 g/L로 거의 완전하게 용해되어 SF로부터 U를 산화용해할 때 Cs, Re, Te, Mo 등과 공용해됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 침전 모의 FP 용액을 대상으로 각각 0.05 M의 NaTPB 및 TPPCI로 1시간 침전시킨 후 상등액 내 존재하고 있는 각 원소의 농도 및 침전율이다. 여기서 ○는 NaTPB에 의한 각 원소의 침전율을, △는 TPPCI에 의한 각 원소의 침전율을 의미한다. 고농도 알칼리 용액에서 안정한 NaTPB의 경우 [15-17] Cs은 침전 상등액 내 존재하지 않고 (2 mg/L 이하) 거의 100%가 침전되는 데 반하여 Re 등의 기타 원소는 3% 이하가 침전되어 Cs에 대한 선택성이 매우 우수함을 알 수 있었다. 이는 저온 약질산 (1 M HNO₃)의 산화 분위기에서 모의 SF를 모두 용해한 후 이를 다시 (Na₂CO₃-NaHCO₃) 혼합 용액으로 pH 9까지 조정된 다음 NaTPB를 첨가하여 Cs을 100% 침전시켰다는 Asano의 결과 [12]와 일치하는 것이다. 반면에

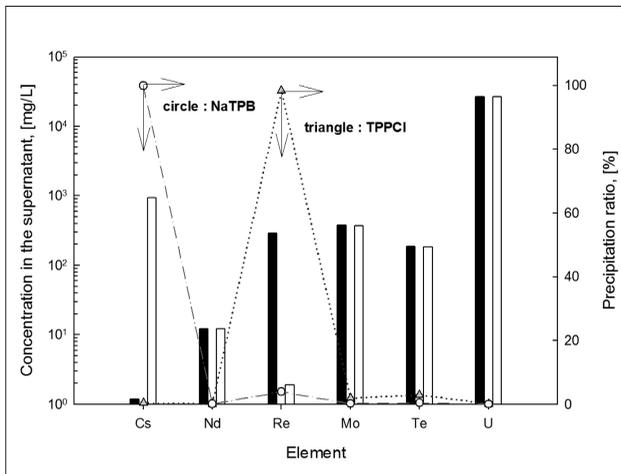


Fig. 3. Concentrations of each element in the supernatant and precipitation ratios of each element by 0.05 M NaTPB and 0.05 M TPPCI for 1 hour-precipitation.

TPPCI의 경우는 침전 상등액 내 Re의 농도가 약 2 mg/L 이하로 Re이 99%가 침전되고, Cs 등의 기타 원소는 약 4% 이하로 침전되어 Re에 대한 높은 선택성을 가짐을 알 수 있었다. 이는 TPPCI이나 TPPBr이 Tc에 높은 선택성을 가진다는 기존 발표 결과 [18-20]와 유사하며, 탄산염 용액에서 Cs과 Re이 각각 Cs⁺, ReO₄⁻로 존재하여 Na⁺TPB⁻ + Cs⁺ ⇌ CsTPB + Na⁺ 및 TPP⁺Cl⁻ + ReO₄⁻ ⇌ TPPReO₄ + Cl⁻로 침전된 데 기인 하는 것 같다 [10,18]. 한편 U은 Fig. 2의 UO₂를 산화용해한 후 여과한 여액으로 수행하였으며, NaTPB 및 TPPCI에 의한 침전 시 U이 거의 모두 침전 상등액에 있어 침전이 일어나지 않음을 보여주고 있다. 이와 같이 NaTPB에 의한 Cs 침전과 TPPCI에 의한 Re 침전을 제외하고 Nd, Mo, Te, U 등이 거의 침전되지 않은 것은 Nd, Mo, Te 등이 높은 염기성의 탄산염 용액에서 각각 Nd³⁺, TeO₂(OH)₄⁻², MoO₄⁻² 등의 이온으로 존재하고 [21], U은 탄산염 용액에서 UO₂(CO₃)₃⁻⁴ 이온 형태로, 탄산염-H₂O₂ 용액에서는 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{2-2x-2y} 형태로 존재하여 [8], 1가의 음이온과 1가의 양이온으로 존재하는 NaTPB의 TPB⁻과 TPPCI의 TPP⁺와는 반응이 거의 일어나지 않아 이들의 침전이 발생하지 않은 것 같다. 이로부터 탄산염 용액에 의한 U의 산화용해 시 공용해 되는 Cs과 Tc은 선택적으로 U과 침전 분리할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4A 및 4B는 각각 0.01 M NaTPB 및 0.005 M TPPCI에서 침전시간 변화에 따른 침전율도 및 교반속도가 미치는 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. 이때 용액 내 pH는 각각 9.91±0.02로 거의 변화가 없었다. NaTPB에 의한 Cs 침전 및 TPPCI에 의한 Re 침전은 모두 5분 이내에 반응이 이루어지는 것 같으며 침전 온도를 50°C 까지 증가시켜도 그리고 교반속도를 최고 1,000 rpm까지 변화시켜도 침전속도 및 침전율에 거의

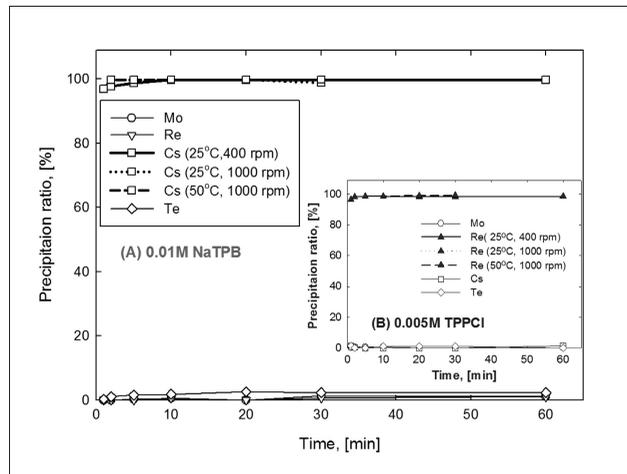


Fig. 4. Effects of precipitation time, temperature and stirring speed on precipitation ratios of Cs, Re, Te and Mo by 0.01 M NaTPB (A) and 0.005 M TPPCI (B).

영향이 없었다. 이는 TPB⁻ 및 TPP⁺의 용해도가 온도 증가에 따라 다소 증가하지만 그 증가 폭이 매우 미미하고, TPP⁺-ReO₄⁻ 및 TPB⁻-Cs⁺ 간의 침전 반응이 매우 빠르게 진행되어 온도 및 교반 속도 증가에 따라 별 영향이 없는 것으로 보인다.

Fig. 5A 및 5B는 각각 침전 1시간, 0.01 M NaTPB 및 0.005 M TPPCI에 의한 침전 후 용액의 pH 변화에 따른 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. 용액의 초기 pH 조정은 HNO₃ 또는 NaOH를 첨가하여 수행하였으며, 침전 전후의 pH 변화는 NaTPB에 의한 침전이나 TPPCI에 의한 침전 모두 거의 비슷한 값으로 Table 2와 같다. 초기 pH 2의 경우 NaTPB 침전 시 전량의 Cs과 미량의 Mo가, TPPCI의 경우는 거의 전량의 Re과 대부분의 Mo가 침전되어 침전 후 용액의 pH가 5.64로 증가하여 증가 폭이 비교적 크나, 용액 내 초기 pH가 증가될수록 증가 폭이 감소하여 pH 8 이상에서는 침전 전후의 pH 변화의 폭이 적었다. Cs 및 Re의 침전은 침전 용액의 pH 변화 (pH 5.6~13.2)에 무관하게 Cs은 NaTPB에 의해 99% 이상

이, Re은 TPPCI에 의해 98.5% 이상이 침전되었다. 반면에 Mo의 침전은 NaTPB 용액 내 pH 증가에 따라 침전율의 변화가 거의 없는데 반하여, TPPCI의 경우는 pH 증가에 따라 침전율이 급격히 감소하는 서로 상이한 거동을 보이고 있다. pH 5.6에서 Mo의 침전율은 NaTPB 침전 시 약 5% 이하가, TPPCI 침전 시 약 93%가 각각 Cs 및 Re과 공침되고 있으나, pH 8~9 이상에서는 NaTPB 침전이나 TPPCI 침전 모두 Mo가 전혀 침전되지 않았다. Mo의 경우 pH 변화에 따른 Mo의 이온 구조 및 용해도를 보면 pH 7~8 이상에서는 가장 안정한 MoO₄²⁻ 이온으로 존재하지만, 좀 더 낮은 pH 영역 (농도 10⁻⁴ M 이상)에서는 중합 (polymerization)이 일어나 Mo는 알카리 금속 이온을 제외한 대부분의 양이온과 불용해성의 침전물을 형성하며 [21] 용해도는 pH 증가에 따라 서서히 증가하다가 pH 7~8 이상부터 급격하게 증가하는 것으로 알려져 있다 [22]. 그러므로 pH 6 이하에서 Mo의 침전을 증가는 NaTPB의 경우는 Mo의 용해도 감소에 기인하는 것 같으며, TPPCI의 경우는 pH 감소에 따른 Mo의 용해도 감소와 Mo 이온이 TPPCI의 TPP⁺ 양이온과의 중합에 의해 불용해성의 침전물을 형성한데 기인하는 것으로 생각된다. 한편 Te의 경우는 NaTPB 및 TPPCI에 의한 침전 모두 pH 변화에 무관하게 Cs이나 Re과 거의 공침되지 않았다. Te의 경우 아직도 불분명한 상태이나, pH 10~11 이상에서는 TeO₂(OH)₄²⁻, pH 7~10에서는 TeO(OH)₅⁻ 그리고 이보다 낮은 pH 영역에서는 Te(OH)₆의 수화물 형태로 존재한다고 [21] 보고되고 있다. 그러므로 pH 10 이상에서는 TeO₂(OH)₄²⁻의 2가의 음이온으로 존재하여 TPB⁺이나 TPP⁻과는 침전반응이 일어나지 않아 거의 침전되지 않은 것으로 판단된다. 그러나 pH 8 이하에서는 TeO(OH)₅⁻의 1가의 음이온으로 NaTPB의 TPB⁻와는 침전 반응이 일어나지 않지만, TPPCI의 TPP⁺와는 상당량의 Te이 Re과 동반 침전될 것으로 예상하였으나 침전이 거의 일어나지 않았다. 이에 대한 자세한 원인을 본 연구에서는 규명하지 못했으며, pH 9~10 정도에서 조업하면 NaTPB로는 Cs만을, TPPCI로는 Re만을 선택적으로 침전시켜 각각 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6A 및 6B는 각각 침전 1시간에서 NaTPB 및 TPPCI의 농도를 0.005~0.05 M, Cs은 0.0025~0.05 M, Re은 0.0015~0.02 M로 변화시키면서, [NaTPB]/[Cs] 및 [TPPCI]/[Re]의 초기 몰 농도 비에 따른 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. 이때 용액 내 pH 변화는 9.88~9.94 로 거의 변화가 없었으며, [NaTPB]/[Cs] 및 [TPPCI]/[Re]의 비가 1 이상에서 거의 100%의 Cs과 Re이 침전됨을 알 수 있었다. 이는 Peterson 등 [15]이 수행한 Na₂CO₃ 용액에서의 NaTPB에 의한 Cs과 K의 공침

Table 1. Chemical compositions and compounds of the simulated FP solution.

Elements	SF (wt %)	Oxidative-dissolution		Concentration of simulated FP solution (mg/L)
		Compounds	Weight (g)	
Cs	0.256	Cs ₂ CO ₃	0.313	937±20
Nd	0.403	Nd ₂ O ₃	0.472	12±2
Tc(Re)	0.077	Re ₂ O ₇	0.101	303±5
Mo	0.334	MoO ₂	0.445	377±20
Te	0.048	TeO ₂	0.060	189±2

Table 2. The change in pH of solution before and after the precipitation with 0.01 M NaTPB and 0.005 M TPPCI in a simulated FP-0.5 M (Na₂CO₃-NaHCO₃)-0.5 M H₂O₂ solution.

Initial pH	2	4	6	8	10	12
pH after precipitation	5.64	6.43	7.89	8.68	10.08	13.11

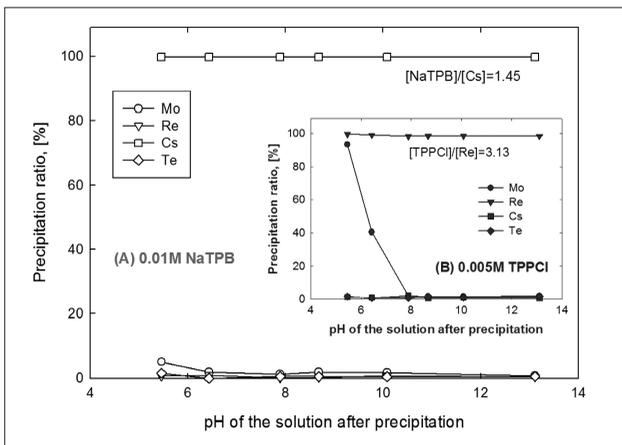


Fig. 5. Precipitation ratios of Cs, Re, Te and Mo by 0.01 M NaTPB (A) and 0.005 M TPPCI (B) with pH of the solution for 1 hour-precipitation.

전에서 $[NaTPB]/[Cs+K] \geq 1$ 에서 거의 100%의 Cs이 침전 제거된다는 연구와 일치하고 있으나, $[TPPBr]/[Re] \approx 2$ 에서 Re이 거의 침전된다는 Blazy 등 [18]의 결과 (6N H_2SO_4 에 용해)와는 다소 차이가 있다. 한편 Te 및 Mo의 경우 NaTPB 및 TPPCl에 거의 침전이 일어나지 않고 있다. 이는 Te 및 Mo가 탄산염 용액에서 MoO_4^{2-} , $TeO_2(OH)_2^{2-}$ 의 2가 음이온으로 존재하여 [21], TPB나 TPP⁺와는 침전 반응이 일어나지 않는 데 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 50°C, 1,000 rpm에서도 Cs 및 Re의 침전 거동이 거의 비슷하여 온도 및 교반속도에 대한 영향이 없음을 확인하였다.

Fig. 7A 및 7B에는 각각 침전 1시간에서 침전 모의 FP 용액 내 NaCl의 농도를 증가시키면서 0.01 M NaTPB 및 0.005 M TPPCl에 의해 침전되는 Cs과 Re의 침전율이 나타나 있다. 이는 TPB 및 TPP⁺의 상대이온인 Na⁺ 이온이나 Cl⁻ 이온이 과량

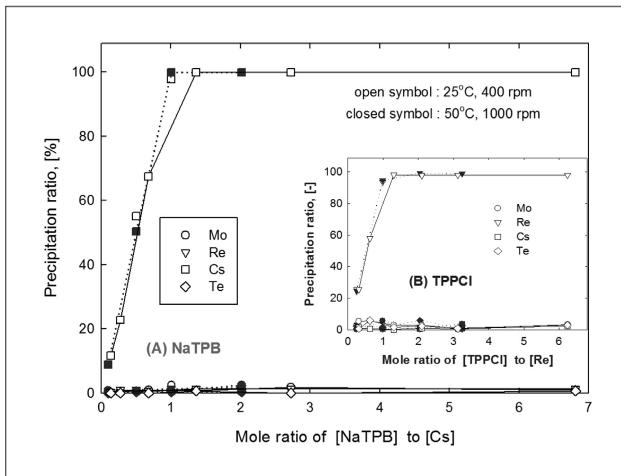


Fig. 6. Precipitation ratios of Cs, Re, Mo and Te with mole ratios of [NaTPB] to [Cs] (A) and [TPPCL] to [Re] (B) for 1 hour-precipitation.

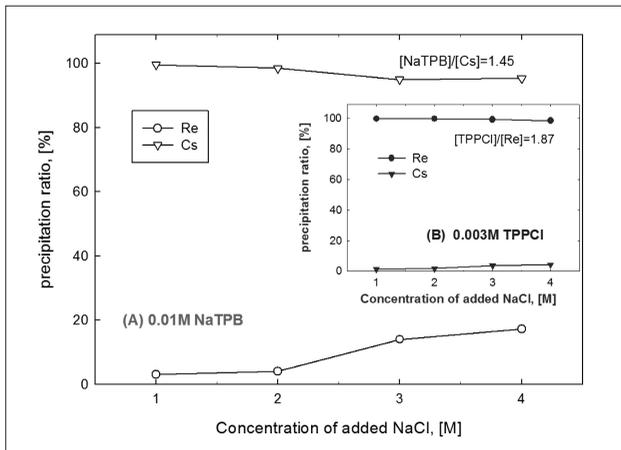


Fig. 7. Precipitation ratios of Cs and Re by 0.01 M NaTPB (A) and 0.003 M TPPCL (B) with added NaCl concentration for 1 hour-precipitation.

으로 존재할 때 NaTPB 및 TPPCl에 의한 Cs과 Re의 침전에 미치는 영향을 고찰하기 위한 것이다. NaTPB 침전의 경우 Na⁺ 농도 증가에 따른 TPB⁻의 용해도 감소로 [15], 1 M NaCl에서 99% 이상의 Cs이, 4 M NaCl에서는 약 95%의 Cs이 침전되어 다소 감소하였으나, 전반적으로 Cs의 침전에는 별 문제가 없는 것 같다. 그러나 2 M NaCl 이상에서부터 Re이 Cs과 공침되기 시작하여 4 M에서 약 17.8%가 공침되어 NaTPB에 의한 Cs의 선택적 침전 시 적절한 Na⁺ 이온 농도 조절이 요구된다. 한편 TPPCl의 경우 3 M NaCl에서 99% 이상의 Re이, 4 M NaCl에서는 다소 감소하지만 98.3%의 Re이 침전되어 Re의 침전에 별 영향이 없는 것으로 나타났으며, Cs 또한 4 M NaCl에서 4% 이하가 침전되어 용액 내 Na⁺나 Cl⁻ 이온이 과량 함유되어 있어도 TPPCl에 의한 Re의 선택적 제거에는 별 문제가 없을 것으로 판단된다. Fig. 8은 Fig. 7A의 NaTPB에 의한 Re의 Cs과 공침이 Na⁺ 이온의 영향인지 Cl⁻ 이온에 의한 영향인지를 파악하기 위한 것으로 NaCl 및 NaNO₃ 농도 증가에 따른 0.01 M NaTPB에 의한 Cs과 Re의 침전율이다. Cs과 Re 각각의 침전율이 음이온 (Cl⁻, NO₃⁻) 종류 및 음이온의 농도 변화에 따라 거의 영향이 없는 것으로 보아 NaTPB에 의한 Re의 공침은 음이온보다는 Na⁺ 이온에 의해 영향을 받는 것으로 보인다. 이로부터 본 연구와 같은 0.5 M (Na₂CO₃ - NaHCO₃)-0.5 M H₂O₂ 계에서 NaTPB에 의한 Cs의 선택적 침전의 경우 Na⁺ 이온의 총 농도를 3 M 이하로 조절하는 것이 Re의 공침을 억제하면서 Cs만을 선택적으로 분리하는데 효과적일 것으로 보인다.

IV. 결론

(Na₂CO₃-NaHCO₃) 혼합 탄산염 계에 의한 SF의 산화용해

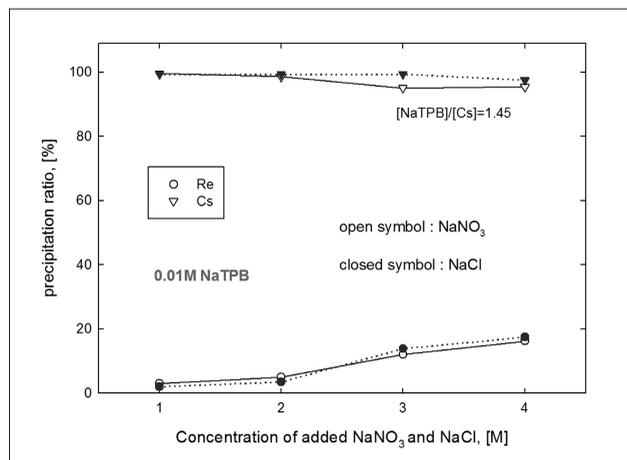


Fig. 8. Precipitation ratios of Cs and Re by 0.01 M NaTPB with concentration of added NaNO₃ and NaCl for 1 hour-precipitation.

시 U과 함께 공용해 되는 Cs, Te, Tc, Mo 등의 FP 중에서 각각 장수명 핵종으로 고방열성 및 지하에서의 빠른 핵종 이동성 등으로 처분환경을 저해하는 Cs 및 Tc(Re)의 선택적 침전 제거를 수행하여 다음과 같은 결과를 도출하였다. 우선 침전 모의 FP 용액은 5 성분계의 FP-산화물을 0.5 M (Na_2CO_3 - NaHCO_3)-0.5 M H_2O_2 에서 2시간 동안 산화용해한 후 여과한 여액으로 준비하였으며, Cs과 Re의 선택적 침전제는 각각 NaTPB, TPPCl를 선정하였다. NaTPB에 의한 Cs 침전과 TPPCl에 의한 Re 침전은 각각 매우 빠르게 5분 이내에 이루어지고 있으며, 온도를 50℃, 교반속도를 1000 rpm 까지 증가시켜도 침전 속도에는 별 영향이 없었다. NaTPB 침전 및 TPPCl 침전에서 가장 큰 영향을 미치는 요인은 침전 용액의 pH이며, NaTPB 침전의 경우 Re이 Cs과 거의 공침되지 않아 Cs의 선택적 침전에 별 영향이 없으나, TPPCl 침전의 경우 상당량의 Mo가 Re과 공침되므로 이를 방지하면서 Re만을 선택적으로 침전하기 위해서는 pH 9 이상에서 수행하는 것이 효과적이며, $[\text{NaTPB}]/[\text{Cs}]$ 및 $[\text{TPPCl}]/[\text{Re}]$ 의 몰 농도 비 1 이상에서 Cs 및 Re을 각각 99% 이상 침전 제거할 수 있었다. 그리고 NaTPB에 의한 Cs의 선택적 침전 시 Na^+ 의 농도는 3 M 이하로 조정하는 것이 Re의 공침 없이 Cs만을 선택적으로 분리하는데 효율적이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획 사업의 일환으로 수행된 연구 결과입니다.

참고문헌

- [1] Report to Congress, "DOE spent nuclear fuel recycling program plan", US Department of Energy (2006).
- [2] "The challenges and directions for nuclear energy policy in Japan, Japan's nuclear energy national plan", Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Japan (2006).
- [3] K. W. Kim, J. K. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang, K. C. Song, K. Y. Jee and E. H. Lee, "A process for the recovery of uranium from spent nuclear fuel by using a high alkaline carbonate solution", Korea Patent Application No. 38599 (2008), "Process for recovering isolated uranium from spent nuclear fuel using a highly alkaline carbonate solution", US Patent Application No. 12/337,599 (2008).
- [4] K. W. Kim, D. Y. Chung, H. B. Yang, J. K. Lim, E. H. Lee, K. C. Song and K. S. Song, "A conceptual process study for recovery of uranium alone from spent nuclear fuel by using high alkaline carbonate media", Nucl. Tech., 166, pp. 170-179 (2009).
- [5] S. Rollin, K. Spahiu and U. B. Eklund, "Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment", J. Nucl. Mater., 297, pp. 231-243 (2001).
- [6] F. Clarens, J. de Pablo, I. Casa, J. Gimenez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quinones and A. M. Esparza, "The oxidative dissolution of unirradiated UO_2 by hydrogen peroxide as a function of pH", J. Nucl. Mater., 35, pp. 225-231 (2005).
- [7] N. Asanuma, M. Harada, M. Nogami, K. Suzuki, T. Kikuchi, H. Tomiyasu and Y. Ikeda, "Anodic dissolution of UO_2 Pellet containing simulated fission products in ammonium carbonate solution", J. Nucl. Sci. Technol., 43(3), pp. 255-262 (2006).
- [8] S. M. Peper, L. F. Brodnax, S. E. Field, R. A. Zehnder, S. N. Valdez and W. H. Runde, "Kinetic study of the oxidative dissolution of UO_2 in aqueous carbonate media", Ind. Eng. Chem. Res., 43, pp. 8188-8193 (2004).
- [9] E. H. Lee, J. K. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang and K. W. Kim, "The characteristics of an oxidative dissolution of simulated fission product oxides in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution containing H_2O_2 ", J. Korean Radioactive Waste Soc., 7(2), pp. 93-100 (2009).
- [10] E. H. Lee, J. K. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang, J. H. Yoo and K. W. Kim, "The oxidative-dissolution behaviors of fission products in a Na_2CO_3 - H_2O_2 solution", J. Radioanal. Nucl. Chem., 281, pp. 339-346 (2009).
- [11] Y. Kondo, M. Kubota, T. Abe and K. Nagato, "Development of partitioning method: Recovery and utilization of useful elements in SF (Literature

- survey)", JAERI-M 91-147, (1991).
- [12] Y. Asano, N. Asanuma, T. Ito, M. Kataoka, S. Fujino, T. Yamamura, W. Sugiyama and H. Tomiyasu, "Study on a nuclear fuel reprocessing system based on the precipitation method in mild aqueous solutions", Nucl. Technol., 120, pp. 198-210 (1997).
- [13] N. Asanuma, M. Harada, Y. Ikeda and H. Tomiyasu, "New approach to nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions", J. Nucl. Sci. Technol. 38(10), pp. 866-871 (2001).
- [14] J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th Edition, McGraw-Hill Book Company. (1979).
- [15] R. A. Peterson, J. O. Burgess, D. D. Walker, D. T. Hobbs, S. M. Serkiz, M. J. Barnes and A. R. Jurgensen, "Decontamination of high-level waste using a continuous precipitation process", Sep. Sci. Tech., 36(5&6), pp. 1307-1321 (2001).
- [16] J. C. Fanning, "The solubilities of the alkali metal salts and the precipitation of Cs⁺ from aqueous solution", Coord. Chem. Rev., 140, pp. 27-36 (1995).
- [17] S. M. Ponder and T. E. Mallouk, "Recovery of ammonium and cesium ions from aqueous waste streams by sodium tetraphenylborate", Ind. Eng. Chem. Res., 38, pp. 4007-4010 (1999).
- [18] P. Blazy, E. A. Jdid, A. Floreancig and B. Mottet, "Selective recovery of rhenium from gas-scrubbing solutions of Molybdenite roasting using direct precipitation and separation on resins", Sep. Sci. Technol., 28(11&12), pp. 2073-2096 (1993).
- [19] D. D. Walker and M. A. Ebra, "Nuclear waste solution", US Pat. No. 4654173 (1987).
- [20] S. Aldridge, P. Warwick, N. Evans and S. Vines, "Degradation of tetraphenylphosphonium bromide at high pH and its effect on radionuclide solubility", Chemosphere, 66, pp. 672- 676 (2007).
- [21] C. F. Baes, Jr. and R. E. Mesmer, "Th hydrolysis of cations", Robert E. Krieger Pub. Company, Malabar, Florida (1986).
- [22] J. H. Park, Y. H. Yoo, W. M. Chung, K. I. Lee, M. S. Woo and D. S. Whang, "A review on the process technology for Mo-99 production", KAERI/AR-401/94 (1994).