

모의 고준위 방사성 폐액의 침전여액 으로부터 옥살산 제거

김영환, 김응호, 유재형

한국 원자력 연구소

요 약

고 준위 방사성 액체 폐기물의 옥살산 침전 공정을 통하여 침전여액이 발생된다. 이 침전여액에는 옥살산 과 같은 유기 물질이 함유되어 있으며 이 물질의 제거는 방사성 폐기물의 궁극적인 처리 처분에 대단히 중요하다. 본 연구는 모의 침전여액을 제조하고 이로부터 옥살산 제거 연구가 두 가지 방법으로 수행되었다. 첫째 과산화수소를 이용한 제거 법으로서 침전여액 내 Ru^{+4} 와 Fe^{+3} 는 과산화수소를 자체 분해시키기 때문에 옥살산 제거를 방해함을 알 수 있었다. 둘째는 NaOH를 용액 내 첨가하는 방법으로 pH 증가에 따라 침전이 발생되면서 COD는 상당히 감소함을 보여주었다. 침전물은 $Na_2C_2O_4$ 로 확인되었고 pH9 이상에서 99%이상 감소함을 보여 주었다.

1. 서 론

원자력 발전소의 사용 후 핵연료 재처리에서 발생하는 고준위 폐액(HLLW)에는 방사성 독성이 강한 TRU와 같은 핵종들이 포함되어 있다. 최근 HLLW로부터 TRU를 분리하는 공정이 활발히 진행되고 있다. 이들 중에 옥살산을 이용하여 HLLW로부터 TRU와 희토류를 동시 침전·회수하는 옥살산 침전공정이 연구 개발되고 있다. 이 공정에서 발생하는 침전여액에는 Cs, Sr 과 같은 핵종 과 유기물질인 옥살산이 함유되어 있으며 옥살산은 액체 폐기물을 처분하는 과정에서 핵 종 제거에 방해를 주기 때문에 먼저 제거될 필요가 있다.

본 연구에서는 침전여액에서 과산화수소를 이용한 옥살산 제거 와 중화에 의한 분리법을 조사해 보았으며 이 결과로부터 옥살산 침전여액 내 유기물질인 옥살산 제거 가능성을 제시하고자 했다.

2. 실험

2.1 모의 침전여액 제조 및 시약

고준위 폐액에는 30여종의 원소들이 포함되어 있다.[1] 이들 중 농도가 높고 침전에 영향을 줄 수 있는 원소를 대표 원소로 Cs, Sr, Fe, Mo, Zr, Pd, Ru, Np, Am 이 포함되어있는 모의용

액이 제조되었다.[2,3] 이러한 모의용액을 옥살산 침전공정을 통하여 침전시키면 거의 침전물로 떨어지고 침전여액에는 Fe,Ru,Mo,Cs,Sr 등의 금속들만 남게된다.[2] 옥살산침전의 최적조건으로는 옥살산농도 0.3M, 산도는 2M 이다. 본 실험에서 사용된 모의 침전여액의 조성은 표 1 과 같다. 옥살산 제거 실험에 사용된 과산화수소(30%)와 NaOH 는 시약급이 사용되었고, Mo 은 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 가 사용됐으며 나머지는 질산염이 사용되었다.

2.2 실험방법 및 분석

실험은 과산화수소를 이용한 방법과 NaOH 를 첨가로 pH 를 증가시키면서 옥살산을 제거시키는 방법이 조사되었다. 공히 반응물 부피는 40ml 이고 과산화수소의 실험은 90°C 에서 그리고 NaOH 첨가방법은 상온에서 수행되었다. 그리고 시간의 변화에 따라 COD 의 잔류양을 계산하였고, 개별원소의 옥살산 영향이 조사되었다. 본 실험에 사용된 COD 측정기는 HachDR2000, 과산화수소 농도는 Reflectoquant(Merk German)을 사용하였다. 여기서 옥살산의 COD 측정 시 과산화수소가 함께 측정되므로 과산화수소만의 농도별 COD 보정표를 만들어 전체 COD 에서 제외시키면 순수한 COD 수치를 얻을 수 있다. Cs,Sr 의 경우 Atomic Absorption Spectrophotometer 그 밖의 원소들은 I.C.P 로 확인되었다.

3. 결과 및 고찰

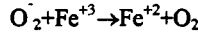
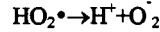
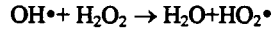
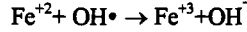
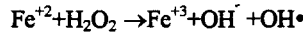
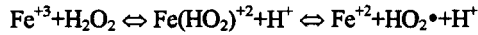
3.1 침전여액 내 옥살산 분해에 미치는 과산화수소의 영향

옥살산 0.3M 을 분해시키는데는 COD 가 6900ppm 이기 때문에 총부피 40ml 중에 분해를 위한 과산화수소량은 1.76ml 이다. 그러나 실제적으로 옥살산 분해에 필요한 양을 알기 위해 침전여액 40ml, 온도 90°C 에서 과산화수소 2, 4, 6ml 를 첨가한 후 옥살산 과 과산화수소 분해율을 Fig.1 에 나타내었다. 이른 요구량에 가까운 2ml 첨가 시 6시간 경과 후 과산화수소는 거의 분해된 반면 옥살산은 65% 분해되었다. 그러나 6ml 첨가 시 99% 분해됨을 알 수 있었다. 이와 같이 잉여 과산화수소가 소모되는 이유는 옥살산 분해와 과산화수소 자체 분해로 소모되는 현상으로 이미 문헌[4]을 통해 보고 되고있다. 그러므로 앞으로 분해를 위한 양은 실험조건에 관계없이 6ml 가 사용되었다.

3.2 옥살산 분해를 위한 금속이온의 영향

온도 90°C, 과산화수소 6ml 첨가 후 시간과 금속이온의 유무에 따라 COD 를 Fig.2 에 나타내었다. 금속이온이 배제되었을 때는 6시간 후 99%의 옥살산 분해율을 보여준 반면 금속이온의 존재 시 45%정도의 분해율을 나타내었다. 본 연구에서는 어떤 특정 금속이온이 과산화수소 분해에 영향을 주어 옥살산 분해를 억제시키는지 조사키 위해 질산 2M, 옥살산 0.3M 의 용액 내 각 개별 원소를 첨가한 결과를 Fig.3 에 나타내었다. 점선으로 표시된 부분은 금속이온이 배제된 것으로서 금속이온이 포함된 침전여액이 비교되었다. 여기서 Cs⁺, Sr⁺은 옥살산 분해에 크게 영향을 주지 않지만 Ru⁴⁺, Fe³⁺의 경우는 각각, 10분 내 45%, 20분 내 60%정도 분해 후 반응이 진행되지 않았다. 이 현상은 두 원소가 과산

화수소를 폭발적으로 분해시키는 것으로 인식할 수 있는데 Fe^{+} 경우는 다음과 같은 과정을 거치면서 분해되는 것으로 보고되고 있다[5]



Ru^{+4} 과 과산화수소의 분해 촉진반응은 보고된 적이 없지만 Fe^{+3} 처럼 산화 와 환원이 반복되면서 결국 과산화수소는 산소 와 물로 분해될 것으로 예상된다. 그러나 MoO_2^{+2} 는 금속이온이 함유되지 않은 침전여액의 분해 때 보다 옥살산 분해를 가속화시키는 것으로 나타났다. MoO_2^{+2} 도 과산화수소 단독 용액 내에서 과산화수소를 자체 분해시키는 것으로 보고되고 있지만[4], 옥살산이 공존할 때에는 거꾸로 옥살산 분해의 촉매 역할을 하는 것으로 나타났다. 이것은 아마도 MoO_2^{+2} 가 옥살산 과 쉽게 착물을 이룰 수 있기 때문 [6,7]인 것으로 판단된다. 일반적으로 수용액 상에서 전이원소들과 과산화수소의 산화 환원 반응은 이미 언급된 Fe^{+3} 이온과 같이 HO_2^- 과 착물을 형성해야만 전자 이동이 쉽게 일어날 수 있다. 때문에 HO_2^- 보다 oxalate ion 이 전이원소와 쉽게 착물을 형성할 수 있는 상태면 과산화수소 와 전이원소의 산화/환원 반응은 지연될 것으로 판단할 수 있다. 이런 이유로 해서 MoO_2^{+2} 이 함유될 시 과산화수소의 분해가 느려지게 되고 침전여액속에 존재하는 과산화수소는 옥살산 분해를 촉진시킬 수 있을 것으로 판단한다. 그러나 MoO_2^{+2} 이 옥살산 분해에 촉매 역할을 한다 하더라도 Fig. 2, 3 와 같이 전이원소가 함유된 침전여액의 분해 거동과 Ru^{+4} 만을 함유한 침전여액의 거동을 보면 상당히 유사한 분해 거동을 보여주고 있다. 이런 이유는 과산화수소 분해를 촉진시키는 Ru^{+4} 의 존재에 따라서 옥살산의 분해 정도가 결정됨을 알 수 있다. 때문에 모의 침전여액 내 옥살산 분해를 위해서는 Fe^{+3} 과 Ru^{+4} 이 필히 사전에 처리가 될 필요가 있다고 생각한다.

3.3 옥살산 제거있어서 NaOH 중화반응의 영향

가성소오다를 모의 침전여액에 첨가하면 침전은 pH 1.2 부터 생기기 시작하고 침전물의 양은 NaOH 와 pH가 증가됨에 따라 증가 하였다. 아울러 생성된 침전물의 X-ray 분석 결과, 금속 옥살레이트로 판명되었다. 모의 침전여액중에 옥살산이 NaOH 에 의해 어느 정도 제거되는지를 조사기 위해 옥살산 용액 0.3M 과 여기에 NaOH 을 주입하고 pH 에 따른 침전여액 내 COD 를 분석한 결과를 보면 각각 Fig.4 와 같다. 그림을 보면 NaOH 첨가에 따라 최종 침전여액 내 COD 가 99%이상 감소하고 있음을 볼 수 있었다. 그리고 침전물은 X-ray 분석 결과 $Na_2C_2O_4$ 임을 알 수 있었다.

4. 결 론

모의 침전여액 내 금속이온으로 Cs, Sr, Fe, Mo, Ru 을 함유하고 옥살산 농도 0.3M, 질산 농도 2M 의 조성을 갖는 옥살산 침전공정의 옥살산 분해실험이 수행되었다. 우선 금속이온이 고려되지 않은 용액에서 과산화수소에 의한 분해실험에서 COD 를 99% 이상 감소시키기 위해서는 이론 요구량의 3.4 배에 해당하는 과산화수소량이 소모되었다. 그러나 금속이온이 포함된 상태에서 동일한 량의 과산화수소를 주입 하였을 때 침전여액 중의 COD 를 45%정도 분해시킬 수 있었다. 이 원인은 모의 침전여액 내 과산화수소를 자체 분해시키는 Ru^{+4} 과 Fe^{+3} 이 옥살산 분해를 방해하기 때문이다. 그리고 NaOH 에 의한 옥살산 분해실험 결과 모의침전여액 내 pH가 증가와 함께 옥살레이트 이온으로 부터 $Na_2C_2O_4$ 로 침전이 발생되고, 이로 인해 COD 를 99% 이상 감소시킬 수 있었다.

Table 1 Chemical composition of the simulated filtrate

Chemical composition	Concentration, M	Chemical composition	Concentration, M
Cs	0.037	oxalic acid	0.3
Sr	0.016	H ⁺	2
Fe	0.038		
Mo	0.0069		
Ru	0.0034		

참고문헌

1. M.Kubota, T.Fukase : J.Nucl. Sci. and Tech., 17(10), 783(1980).
2. E.H.Kim, Y.J.Shin, W.H.Kim, D.Y.Chung, S.S.Kim, J.H.Yoo and C.S.Choi : Korean J. Chem. Eng., 12(5), 557(1995).
3. T.Kobayashi, K.Shirahashi and M.Kubota, "Development of partitioning Method : Precipitation Behavior of other Elements in Separating the Transuranic Elements Group with Oxalic Acid", JAERI-M89-168(1989).
4. 김응호, 김영환, 정동용, 신영준, 유재형, 최청송 : " 수용액에서 과산화수소의 분해", 화학공학, 34(2), 249 (1996).
5. D.F.Bishop, G.Storn, M.Fleishman and L.S.Marshall : I&EC Process Design and Development, 7(1), 110(1968).
6. K.Shirahashi and M.Kubota : J. Nucl. Sci. and Tech., 29(6), 559(1992).
7. A.Agrawal, I.Rao, C.Gupta, S.K.Mishra and P.D.Sharma : "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism", Ed. Gupta, K.S., RBSA Publisher, Jaipur(1991).

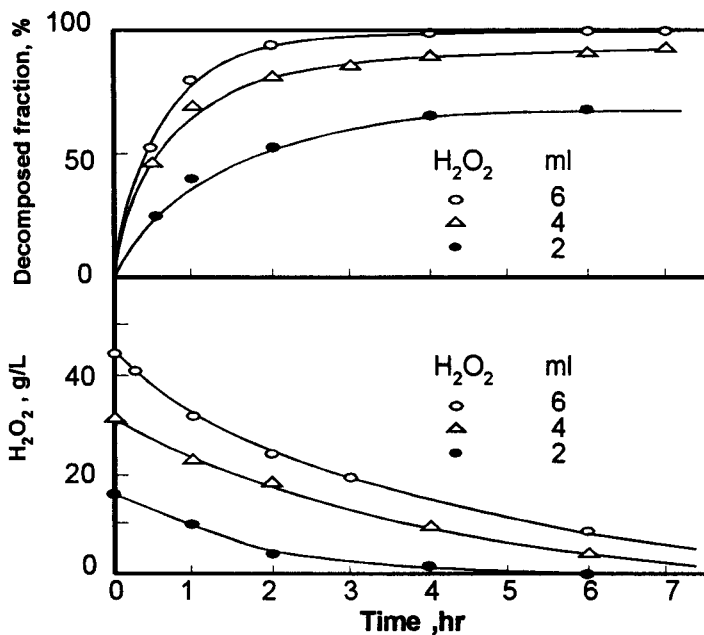


Fig. 1. Decomposition of oxalic acid and concentration of hydrogen peroxide at 90°C

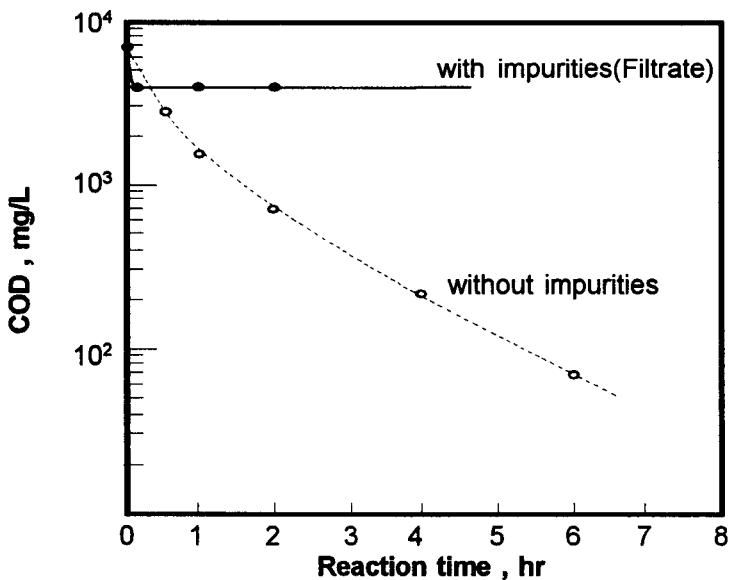


Fig. 2. Decomposition of oxalic acid in the aqueous solution with (filtrate) and without metal ions by hydrogen peroxide

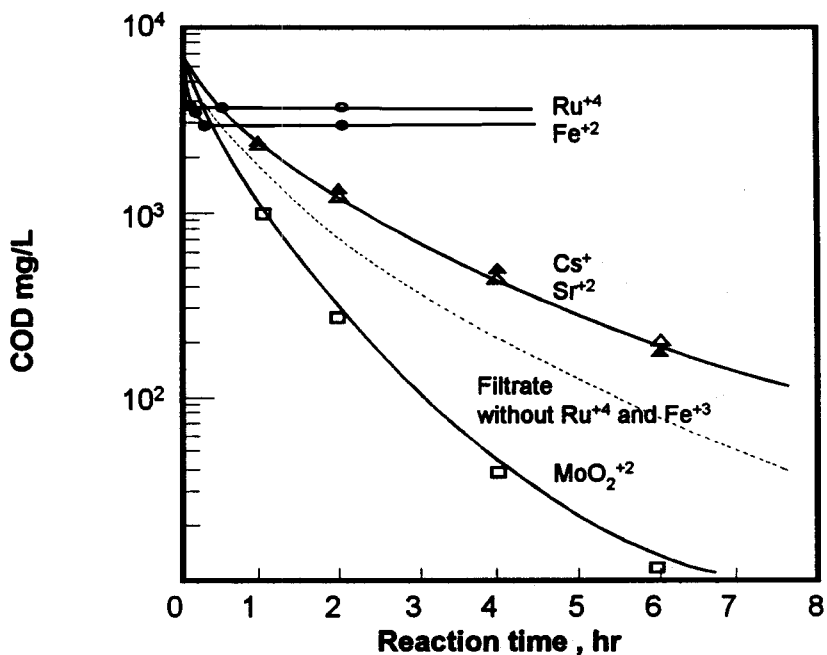


Fig. 3. Decomposition of oxalic acid in the filtrate with each metal ion by hydrogen peroxide at 90°C

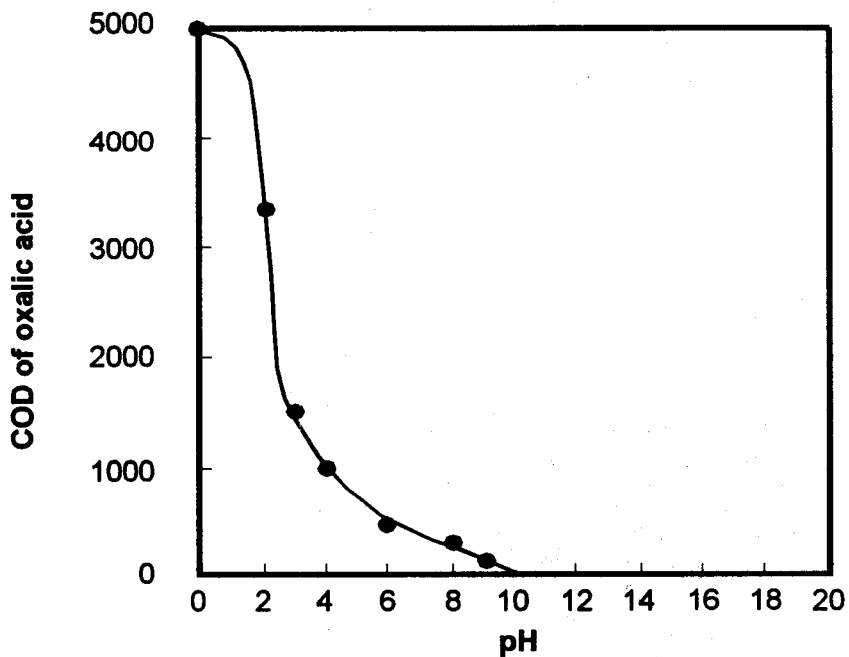


Fig. 4. Variation of COD of oxalic acid with pH