

## 탄산염 매질에서 Mo의 비산성 저온 용해특성 분석

양한범, 임재관, 정동용, 이일희, 김광욱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150 번지

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

### 1. 서론

핵확산 저항성을 유지하면서 사용후핵연료(SF)의 효율적인 관리 및 재활용할 수 있는 원자력 에너지의 안정적 공급시스템을 구축과 연관된 분리공정 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 고준위 방사성폐기물을 탄산계 매질을 사용하는 비산성 저온 산화용해-침전 분리기술 연구에 대한 관심이 고조되고 있다.[1,2] PWR 사용후 핵연료중에 함유되어 있는 원소와 함량을 ORIGEN 코드로 계산한 자료에 의하면[1], 악티나이드 원소(U, Np, Pu, Am)와 핵분열생성물[알카리 금속(Cs, Rb), 알카리 토금속(Sr, Ba), 희토류원소(Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm), 백금족원소(Ru, Rh, Pd) 및 기타 전이원소(Zr, Mo, Tc, Te)로 이루어져 있다. 본 연구에서는 핵분열생성물의 탄산계 매질에서의 용해도 특성 연구를 위해 SF중 함량이 비교적 높고(약 0.33 wt%), 산화상태가 다양하며 알카리매질에서 적절한 용해도 나타내는 몰리브덴을 대상으로 알카리 탄산염 용액에서 Mo의 저온 산화용해를 실험하고 그 특성을 분석하였다.

### 2. 실험 및 결과

Mo는 SF중에 합금형태의 금속 침전(metallic precipitate) 형태와 세라믹 형태의 산화물 침전(oxide precipitate) 형태의 혼합 형태로 존재하며, Mo(metal)과 Mo(IV)O<sub>2</sub>는 산화제에 의해 Mo(VI)로 산화되어 용해되므로 Mo, Mo(IV)O<sub>2</sub>, Mo(VI)O<sub>3</sub> 분말을 대상으로 알카리 탄산염용액 및 산화제를 사용하여 Mo의 알카리 탄산염 용액에서 용해특성을 실험하였다. 용해실험은 온도조절이 가능한 배양기를 사용하여 25°C에서 수행하였다. 상용시약으로 실험용으로 구입한 Mo, Mo(IV)O<sub>2</sub>, Mo(VI)O<sub>3</sub> 분말을 대상으로 SEM 사진을 측정하여 구한 Mo:O의 비를 보면, Mo는 0.14~0.24, Mo(IV)O<sub>2</sub>는 1.88~2.22, Mo(VI)O<sub>3</sub>는 2.74~4.17로 분석되었다. Mo 및 Mo(IV)O<sub>2</sub>는 일정한 형태의 산화물로 존재하였으나, Mo(VI)O<sub>3</sub>는 Mo:O의 비로 볼 때 여러가지 산화상태가 혼재된 혼합 산화물 형태를 보였다. 참고문헌[4]에 의하면 대부분의 6가 몰리브덴 (MoO<sub>x</sub>) 산화물은 x 값에 따라서 조성비 MoO<sub>2.75</sub> - MoO<sub>3</sub> 사이에 7가지의 산화상태가 혼합된 화합물이라는 사실이 X-선 분말 분석, 단결정 분석 및 결과 열분석 결과 확인되었다.[4] 용해실험은 1차적으로 탄산염 종류에 대한 Mo의 용해특성을 조사하였다. 농도가 0.1M인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 탄산염용액에 대한 Mo, Mo(IV)O<sub>2</sub>, Mo(VI)O<sub>3</sub>의 용해도를 측정된 결과, Mo 및 Mo(IV)O<sub>2</sub>에 대한 용해도는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 순서로 용해도가 증가하였으며, Mo(VI)O<sub>3</sub>에 대한 용해도 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ≅ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 순서로 용해도가 증가하였다. 그리고 Mo의 산화상태에 따라서는 Mo < Mo(IV)O<sub>2</sub> < Mo(VI)O<sub>3</sub> 순서로 용해도가 증가하였다. Mo 용해에 미치는 탄산염 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도의 영향에 대한 실험은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도를 0.2M~2.0M 변화시켰을 때, Mo 및 Mo(IV)O<sub>2</sub>의 용해도에 미치는 영향은 크게 나타나지 않았으나, Mo(VI)O<sub>3</sub>의 경우에는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도가 증가할수록 Mo(VI)O<sub>3</sub> 용해도는 급격하게 증가하였다.

탄산염 0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 pH 변화에 대한 영향을 실험결과, Mo 및 Mo(VI)O<sub>3</sub>에 대한 용해도는 pH= 13에서 가장 크게 나타나고, pH=8에서 가장 작게 나타났다. 그리고 pH 10 ~ 11에서 Mo 용해도는 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 그리고 Mo(IV)O<sub>2</sub>에 대한 용해도의 경우, pH가 8~10일

때 증가하였으며, pH가 11~13일 때 용해도가 감소하였다. 이와 같은 현상은 용해용액의 용해 전 후의 pH 변화현상과 용액의 pH 조정을 위해 사용한 HCl과 NaOH 용액에 의한 외부이온의 영향 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도 감소현상으로 설명이 가능하다. 첫 번째는 0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 pH를 용해 전 일정하게 조정하여 Mo를 용해한 다음, Mo 용해용액의 pH를 다시 측정한 결과 Mo(VI)O<sub>3</sub> < Mo(IV)O<sub>2</sub> < Mo 순서로 pH가 낮아졌음을 알 수 있었으며, 용액의 pH가 낮아지면 오히려 Mo의 용해도가 증가한다는 사실로 해석할 수 있으며, 두 번째는 0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 pH를 HCl과 NaOH 용액으로 조정 한 후 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도를 TOC로 분석한 결과, HCl 용액을 사용하여 pH를 조정 한 용액의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도가 감소하였다. 따라서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도 변화의 영향과 pH 변화의 영향이 복합적으로 작용한 결과로 해석된다. 탄산염 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에서의 Mo 용해도는 Mo < Mo(IV)O<sub>2</sub> < Mo(VI)O<sub>3</sub> 순서로 증가하므로 Mo 및 Mo(IV)O<sub>2</sub>를 산화시키기 위하여 산화제로 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (또는 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), NaOCl 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제를 사용하여 산화제의 종류 및 산화제 농도의 영향에 대해 실험 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Solubility of Mo(metal), Mo(IV)O<sub>2</sub> and Mo(VI)O<sub>3</sub> with oxidant in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> media.(g/L)

Medium Oxidant	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ], M														
	0.2M		0.5M		0.8M		1.0M		1.5M						
	Metal	(IV)	(VI)	Metal	(IV)	(VI)	Metal	(IV)	(VI)	Metal	(IV)	(VI)			
0.15M K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4.01	15.2	30.5	4.57	16.7	86.5	4.32	16.6	119	4.33	16.4	133	3.72	15.9	204
0.5M NaOCl	0.63	3.88	30.5	0.63	3.57	86.5	0.66	3.46	119	0.61	3.43	133	0.60	3.48	204
0.5M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.97	24.1	44.4	2.78	24.0	77.4	2.05	23.4	112	1.57	23.8	137	1.49	24.1	166

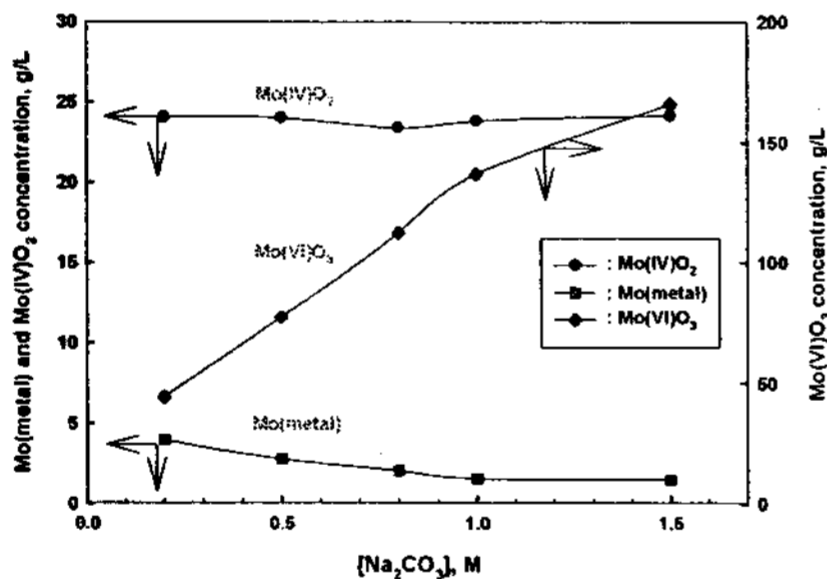


Fig. 1. Solubility of Mo(metal), Mo(IV) and Mo(VI) as a function of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration : Mo - xM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 0.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, at 25 °C

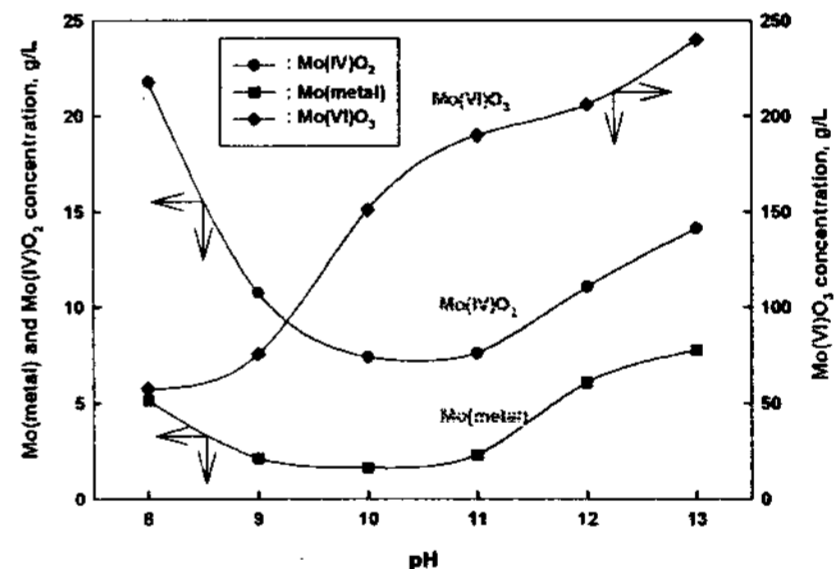


Fig. 2. Solubility of Mo(metal), Mo(IV) and Mo(VI) as a function of pH : Mo - 0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 0.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, at 25 °C

4. 참고문헌

1. Y. Asano, Nucl. Technol. 120, 198 (1997).
2. N, Asanuma, J. Nucl. Sci, Technol. 38, 866 (2001).
3. H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 131, 221-246 (1985).
4. H.J. Emeleus and A.G. Sharpe(Ed.), Advances in Inorganic chemistry and radiochemistry, Vol. 10, Academic press, New york and London, (1967)