

Na₂CO₃-H₂O₂ 계에 의한 다성분 모의 FP 산화물의 용해침출 거동

이일희, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진대로 1045

nehlee@kaeri.re.kr

1. 서론

본 연구는 탄산염 매질에서 SF의 대부분을 차지하고 있는 U 만을 산화 용해침출 하는데 있어 공침출 되는 FP 산화물의 특성을 규명하였다. 실험은 12성분 계의 모의 FP 산화물을 대상으로 다양한 탄산염 용액과 산화제에서의 산화 용해침출 특성과 이들의 농도 변화, 침출 및 산화 시간 변화 그리고 침출 후 탄산염 용액의 pH 변화 등에 따른 FP의 침출율을 평가하였다.

Element		SF (wt %)	Simulated FP oxide		Important radionuclides in waste disposal	
			Compounds	weight of compounds (g)		
Actinide		U	95.610	UO ₂	-	
		TRU	0.972			
FP (Fission Product)	Alkaline metal and Alkaline earth metal	Cs	0.256	CsCO ₃	0.313	Cs-135, Cs-137
		Sr	0.083	SrO	0.098	Sr-90
		Ba	0.160	BaO	0.211	
	Lanthanide	La	0.122	La ₂ O ₃	0.145	
		Ce	0.236	CeO ₂	0.291	
		Nd	0.403	Nd ₂ O ₃	0.472	
	Platinum group metal	Ru	0.217	RuO ₂	0.285	
		Pd	0.134	PdO	0.154	Pd-107
		Tc(/Re)	0.077	Re ₂ O ₇	0.101	Tc-99
	others	Zr	0.359	ZrO ₂	0.485	Zr-93
Mo		0.334	MoO ₂	0.445		
Te		0.048	TeO ₂	0.060		

2. 실험 및 결과

Fig. 1은 산화제로 0.5M H₂O₂를 첨가한 다양한 탄산염 용액에서 각 원소의 침출율이다. 침출 원소로는 Mo, Re, Te 및 Cs 뿐이며, 알칼리토금속 (Sr, Ba), 란탄족 원소 (La, Ce, Nd 등), 백금족 원소 (Pu, Pd 등) 및 Zr 등은 1% 미만으로 거의 침출되지 않고 있다. Mo의 경우 MoO₂ (Mo(IV))는 Na₂CO₃에서 16%가, (NH₄)₂CO₃에서는 27%가 각각 침출되는 데 반하여 MoO₃ (Mo(VI))는 Na₂CO₃ 및 (NH₄)₂CO₃에서 거의 99% 이상이 침출되어 산화가 VI가가 IV가 보다 침출성이 우수함을 알 수 있다. 침출 정도는 (NH₄)₂CO₃ > K₂CO₃ > Na₂CO₃ 순이었다. 한편 Re 및 Te은 알칼리 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 탄산염 용액의 종류에 무관하게 거의 98±2%가 침출되었다. 그리고 Cs은 Cs-산화물 형태의 시약이 존재하지 않아 Cs₂CO₃로 대체하여 각 탄산염 용액에서 침출시킨 결과 92±1%가 침출되었다. 이는 Cs이 증류수 및 탄산염 용액에서 Cs-산화물의 용해도가 높은데 기인한다. Fig. 2는 xM Na₂CO₃-0.5M H₂O₂ 계에서 Na₂CO₃ 농도 변화에 따른 각 원소의 침출율이다. Na₂CO₃ 농도 증가에 따른 침출 전후의 pH 변화는 11.5±0.2로 거의 변화가 없었으며, MoO₂, MoO₃, Re₂O₇을 제외한 기타 원소는 거의 침출되지 않고 있다. 특히 MoO₃ 및 Re₂O₇은 증류수 (H₂O₂만 첨가)나 Na₂CO₃의 농도에 관계없이 거의 모두가 침출 (99±1%) 되고 있다. 이는 이들 각 금속산화물-Na₂CO₃ 간의 높은 용해도에 기인하는 것 같다. 그러나 MoO₂ 경우 증류수에서는 H₂O₂에 의한 Mo(IV)가 Mo(VI)으로의 산화가 일어나 약 52%가 침출되었으나, Na₂CO₃ 용액에서는 0.01M Na₂CO₃에서 약 24%가 침출된 것을 시작으로 1M Na₂CO₃ 까지 농도를 증가시켜도 20±3% 에서 침출되어 Na₂CO₃의 농도에 별 영향이 없는 것 같다. 이로부터 Na₂CO₃ 용액에서 H₂O₂에 의한 MoO₂의 산화반응이 일어나지 않은 것 같으며, 일어난다고 해도 매우 느리게 진행될 것으로 추측된다. Fig. 3은 0.5M Na₂CO₃에서 산화제 종류에 따른 각 원소의 침출율이다. 산화제

종류에 무관하게 MoO_3 , Re 및 Te은 각각 99% 이상, Cs은 $94 \pm 2\%$ 가 침출되었다. 그러나 MoO_2 는 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 에서 92%, NaOCl 에서 59%, H_2O_2 에서 19%가 각각 침출되었다. 이는 각 산화제의 표준환원 전위가 알카리 용액에서 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{NaOCl} \geq \text{H}_2\text{O}_2$ 순으로 표준환원전위 차를 따라가는 것 같이 보이나, Fig. 4와 같이 산화제인 H_2O_2 의 농도가 증가하여도 산화제가 없는 탄산염만의 용액에서의 Mo, Re의 침출율과 거의 차이가 없는 것으로 보아 Na_2CO_3 에서의 이들의 침출은 H_2O_2 등의 산화제에 의한 산화 침출이라기보다는 각 금속산화물- Na_2CO_3 (/산화제) 간의 본질적인 용해도에 기인하는 것 같다. Fig. 4는 0.5M Na_2CO_3 -xM H_2O_2 계에서 H_2O_2 의 농도 변화에 따른 각 원소의 침출율이다. H_2O_2 의 농도 증가에 따른 침출 전후의 pH는 11.7 ± 0.1 로 거의 변화가 없으며 침출 또한 MoO_3 , Re 및 MoO_2 등을 제외한 기타 원소는 모두 침출되지 않았으며, MoO_3 는 99% 이상, Re은 $98 \pm 2\%$, MoO_2 는 $19 \pm 2\%$ 로 H_2O_2 의 농도 증가에 무관하게 침출되고 있다. Fig. 5는 0.5M Na_2CO_3 -0.5M H_2O_2 계 (pH 11.6 ± 0.2) 에서 침출 후 용액의 pH 변화에 따른 각 원소의 침출율이다. Re, Te 및 Cs은 각각 침출 후 pH 변화 (pH 6.5~12.5)에 무관하게 Re과 Te은 $98 \pm 2\%$, Cs은 $93 \pm 3\%$ 가 침출되었다. MoO_3 는 pH 증가에 따라 침출이 증가하다가 pH가 9 이상으로 도달하면 99% 이상이 침출되고, MoO_2 는 pH 11 까지는 $19 \pm 2\%$ 로 침출되었으나, pH 12 이상에서는 약 29% 까지 증가되는 경향을 보이고 있다. 기타 특이점으로는 Sr, Ba의 경우 pH 8 이하에서는 상당량이 침출되었으나 (pH 6.5에서 Sr은 77%, Ba은 99% 침출), pH 약 9 이상에서는 전혀 침출되지 않는다는 점이다.

3. 결 론

Na_2CO_3 탄산염 용액에 의한 다성분의 FP 산화물 용해침출 시 FP의 최소 침출을 위한 산화제로는 H_2O_2 가 가장 우수하였다. 0.5M Na_2CO_3 -0.5M H_2O_2 (침출 2시간)에 의한 침출 원소로는 Re, Te, Cs, Mo 등이 있으며, Re 및 Te은 $98 \pm 2\%$, Cs은 $93 \pm 2\%$, Mo(IV)는 $20 \pm 3\%$ 가 침출되었다. 그리고 이때 침출은 매우 빠르게 (10~20분 이내) 이루어지고 있으며, Na_2CO_3 및 H_2O_2 의 농도 증가에 대한 거의 영향이 없었다. 특히 H_2O_2 가 첨가되지 않은 Na_2CO_3 에서도 H_2O_2 가 첨가된 Na_2CO_3 과 비슷하게 Re은 96%, Mo(IV)는 19% 각각 침출되는 것으로 보아 FP 산화물의 용해침출은 H_2O_2 에 의한 산화반응이라기보다는 각 금속산화물- Na_2CO_3 (/- H_2O_2) 간의 고유 용해도에 기인하는 것 같다. 한편 용액 내 pH는 FP 산화물의 침출율에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 U의 선택적 침출 시 FP의 공침출을 방지하기 위해서는 pH 10~12 정도에서 수행하는 것이 효과적이다.

