

NaTPB 및 TPPCI에 의한 Cs 및 Tc(Re)의 침전 거동

이일희, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진대로 1045

nehlee@kaeri.re.kr

1. 서론

본 연구는 탄산염 계에 의한 SF 내 U의 선택적 산화용해 침출 시 공침출 되는 FP 중에서 각 각 장수명 핵종으로 지하에서의 빠른 핵종 이동성과 고방열성 등으로 처분 환경을 저해하는 Tc 및 Cs 을 선택적으로 침전 분리하여 제거하는 것을 목적으로 수행하였다. 침전 모의 FP 용액으로는 Na_2CO_3 용액에서 U과 공용해되는 Cs, Re, Te, Mo 등과 실험 조건에 따라서 미량 용해되는 Zr, Sr, Nd 등이 함유된 7성분 계로 구성하였으며, 0.5M Na_2CO_3 -0.5M H_2O_2 용액으로 이들의 산화물을 산화용해 침출한 후 여과한 여액을 침전 모의 FP 용액으로 사용하였다. 이때 Re은 Tc과 화학적 성질이 거의 유사하여 Tc의 대체물질로 이용하였다.

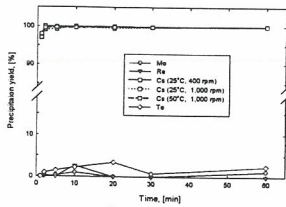
2. 결과 및 토의

그림 1 및 2는 각각 0.01M NaTPB 및 0.005M TPPCI에서 침전 시간 변화에 따른 온도 및 교반속도가 미치는 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. NaTPB-Cs 및 TPPCI-Re 간의 침전 반응은 5분 이내에 종료되는 것 같으며 침전온도를 50°C 까지 증가시켜도 그리고 교반 속도를 최고 1,000 rpm 까지 변화시켜도 침전속도 및 침전율에 거의 영향이 없었다. 이는 TPB 및 TPP⁺의 용해도가 온도 증가에 따라서 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 없었다. 그림 3은 각각 침전 1시간 (25°C, 400rpm), 0.01M NaTPB 및 0.005M TPPCI에 의한 침전 후 용액의 pH 변화에 따른 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. Cs 및 Re은 각각 침전 후 용액의 pH 변화 (pH 6.31~13.2)에 따라 무관하게 NaTPB-Cs은 99% 이상, TPPCI-Re은 99±1% (pH 5.8의 경우 약 92% 침전)가 침전되었다. 반면에 Mo의 침전율은 pH 증가에 따라 급격히 감소하며 pH 5.8에서 TPPCI-Re 침전의 경우는 약 82%, NaTPB-Cs 침전에서는 약 31%가 각각 공침 되었으나, pH 9 이상에서는 Mo가 Cs이나 Re과 전혀 공침되지 않았다. 그리고 Te은 pH 변화에 무관하게 Cs이나 Re과 거의 공침되지 않았다. Mo의 경우 pH 변화 따른 Mo의 이온 구조 및 용해도를 보면 pH 7~8 이상에서는 MoO₄²⁻ 이온으로, pH 6 이하에서는 Mo₇O₂₄⁶⁻ 이온으로 존재하며, 이보다 좀 더 낮은 pH 영역에서는 polymerization 되어 불용성의 침전물이 되고, 용해도는 pH 증가에 따라 서서히 증가하다가 pH 7~8 이상부터 급격하게 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 pH 8 이하에서 Mo의 침전율이 증가되는 현상은 TPB⁻나 TPP⁺에 의한 Mo의 침전반응 이라기보다는 pH 감소에 따른 Mo의 용해도 감소 또는 polymerization에 기인하는 것으로 생각된다. 한편 Te의 경우 아직도 불분명한 상태이나, pH 10~11 이상에서는 TeO₂(OH)₄²⁻ 이온, pH 7~10에서는 TeO(OH)₅ 이온, 이보다 좀 더 낮은 pH 영역에서는 Te(OH)₆의 수화물 형태로 존재한다고 보고되고 있다. 그러므로 pH 10 이상에서는 TeO₂(OH)₄²⁻의 2가 음이온으로 존재하여 TPB⁺이나 TPP⁺과 침전 반응이 일어나지 않아 거의 침전되지 않은 것으로 보인다. 그러나 pH 8 이하에서는 TeO(OH)₅ 로 1가의 음이온으로 존재하여 TPP⁺와 결합하여 상당량의 Te이 동반 침전될 것으로 예상하였으나 침전이 거의 되지 않았다. 이에 대한 자세한 원인 규명을 본 연구에서는 수행하지 못했지만 Te과 TPPCI 간의 고유 용해도에 기인할 것으로 추측된다. 그림 4 및 5는 각각 NaTPB 및 TPPCI의 농도를 0.005M~0.05M, Cs은 0.0025~0.05M, Re은 0.0015~0.02M로 각각 변화시키면서, [NaTPB]/[Cs] 및 [TPPCI]/[Re]의 초기 몰 농도 비에 따른 Cs과 Re의 침전율이다. [NaTPB]/[Cs] >1 및 [TPPCI]/[Re] >1 에서 거의 100%의 Cs과 Re이 침전됨을 알 수 있었다. 한편 Mo의 경우 NaTPB

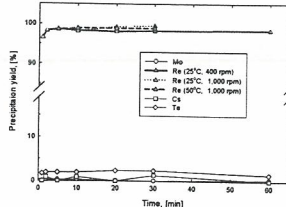
및 TPPCI에 거의 침전이 일어나지 않고 있으며, 본 그림에는 표시하지 않았으나 Te 또한 Mo와 거의 유사한 거동을 보이고 있다. 이는 Mo 및 Te이 고염기성의 탄산염 용액에서 각각 MoO_4^{2-} , $\text{TeO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 의 2가 음이온으로 존재하여, TPB 나 TPP'와는 침전 반응이 일어나지 않는데 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 50°C, 1,000rpm에서도 Cs 및 Re의 침전율은 거의 영향이 없음을 확인하였다. 그림 6(A)은 침전 모의 FP 용액 내 NaCl의 농도를 증가시키면서 0.01M NaTPB 및 0.005M TPPCI에 의해 침전되는 Cs과 Re의 침전율이다. 이는 Na^+ 이나 Cl^- 이 과량으로 존재할 때 침전제 NaTPB나 TPPCI에 의한 침전특성 변화를 관찰하기 위한 것이다. TPPCI의 경우 3M NaCl에서 99% 이상, 4M NaCl에서는 다소 감소하지만 98%의 Re이 침전되어 NaCl이 Re의 침전에 별 영향이 없음을 알았으며, Cs 또한 4M NaCl에서 4% 이하가 침전되어 용액 내 Na^+ 나 Cl^- 이온이 과량 함유되어 있어도 TPPCI에 의한 Re의 선택적 제거에는 별 문제가 없을 것으로 판단된다. 그러나 NaTPB의 경우는 3M NaCl에서 99% 이상의 Cs이, 4M NaCl에서는 약 97%가 침전되어 Cs의 침전에는 별 문제가 없으나, 2M NaCl 이상에서는 Re이 공침전되어 4M에서는 약 18%가 공침전되었다. 이 공침이 Na^+ 의 영향인지 Cl^- 에 의한 것 인지를 확인하기 위하여 NaCl 대신 NaNO_3 를 첨가하여 0.01M NaTPB로 침전시킨 결과가 작은 그림 (B)에 나타나 있다. NaCl과 NaNO_3 모두 농도 변화에 따른 Cs과 Re의 침전값이 비슷한 것으로 보아 Re의 공침은 음이온 (Cl^- , NO_3^-)의 영향이라기보다는 Na^+ 에 영향을 받는 것으로 보인다.

3. 결론

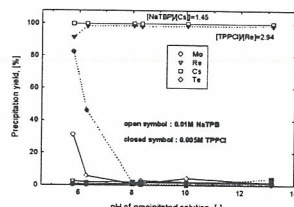
탄산염 계에 의한 SF 내 함유된 U의 선택적 산화 시 공용해 되는 Cs, Te, Tc, Mo 등의 FP 중에서 각각 장수명 핵종으로 지하에서의 빠른 핵종 이동성과 높은 방열성 등으로 처분 환경을 저해하는 Tc(Re) 및 Cs의 선택적 침전 제거를 수행하였다. Cs과 Re의 선택적 침전제로는 각각 NaTPB, TPPCI이 가장 우수 하였으며, NaTPB-Cs 및 TPPCI-Re 침전은 매우 빠르게 (5분 이내) 이루어고 있고, 온도를 50°C, 교반속도를 1000 rpm 까지 증가시켜도 침전 속도에는 별 영향이 없었다. 그러나 침전 용액의 pH는 NaTPB-Cs 및 TPPCI-Re 침전에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로, Cs과 Re의 선택적 침전 제거 시 Mo 등의 공침전을 방지하기 위해서는 pH 9 이상에서 수행하는 것이 효과적이었다. 그리고 $[\text{NaTPB}]/[\text{Cs}]$ 및 $[\text{TPPCI}]/[\text{Re}]$ 의 몰 농도 비 1 이상에서는 Cs 및 Re이 각각 99% 이상 침전 제거할 수 있었다.



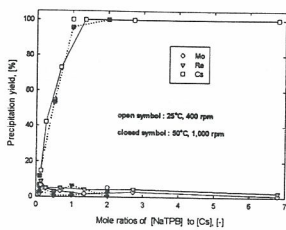
(그림. 1)



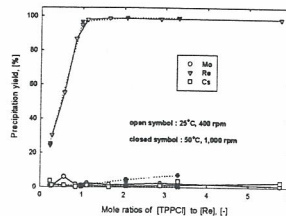
(그림. 2)



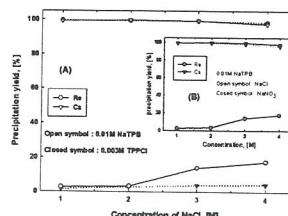
(그림. 3)



(그림. 4)



(그림.5)



(그림. 6)