

(Na₂CO₃-NaHCO₃)-H₂O₂ 혼합탄산염 용액에서 Cs 및 Tc의 침전 제거

이일희, 임재관, 이세윤, 최은경, 현준택, 정동용, 양한범, 김광욱
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 nehlee@kaeri.re.kr

1. 서론

본 연구는 (Na₂CO₃-NaHCO₃)의 혼합탄산염 용액에서 SF를 산화 용해할 시 U과 함께 공용해 되는 FP 증에서 각각 장수명 핵종으로 지하에서의 빠른 핵종 이동성과 고방열성 등으로 처분 환경을 저해하는 Tc 및 Cs를 선택적으로 침전하여 제거하는 것을 목적으로 수행하였다.

2. 침전 모의 FP 용액

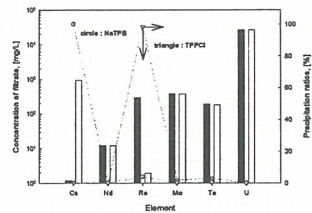
모의 FP 원소로는 (Na₂CO₃-NaHCO₃)-H₂O₂ 혼합탄산염 용액에서 용해되는 Cs, Re, Te, Mo, Nd 등이 함유된 5성분 계로 구성하였으며, Re은 Tc과 화학적 성질이 거의 유사하여 Tc의 대용물질로 이용하였다. 그리고 Cs은 산화물 형태의 시약을 구입할 수 없어 탄산염 화합물 형태의 시약을 사용하였다. 이는 Cs-탄산염 화합물이 Cs-산화물과 같이 탄산염 용액에서 높은 용해도를 가지고 있기 때문이며, 그밖에 나머지 Mo, Te, Nd 등은 모두 산화물 형태의 시약을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

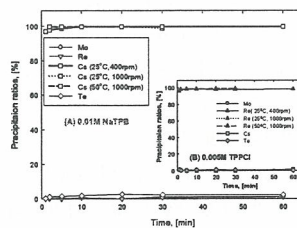
Fig. 1은 모의 FP 용액을 대상으로 각각 0.05 M의 NaTPB 및 TPPCI로 1시간 침전시킨 후 상등액 내 존재하고 있는 각 원소의 농도 및 침전율이다. 고농도 알카리 용액에서 안정한 NaTPB의 경우 Cs은 침전 상등액 내 존재하지 않고 거의 100%가 침전되는 데 반하여 Re 등의 기타 원소는 3% 이하가 침전되어 Cs에 대한 선택성이 매우 우수함을 알 수 있다. 반면에 TPPCI은 상등액 내 Re의 농도가 약 2 mg/L 이하로 Re이 99%가 침전되고, Cs 등의 기타 원소는 약 4% 이하로 침전되어 Re에 대한 높은 선택성을 가짐을 알 수 있다. 한편 U은 NaTPB 및 TPPCI에 의한 침전 시 U이 거의 모두 상등액에 있어 침전이 일어나지 않고 있다. 이와 같이 NaTPB에 의한 Cs 침전과 TPPCI에 의한 Re 침전을 제외

하고 Nd, Mo, Te, U 등이 거의 침전되지 않은 것은 이들이 고 염기성 탄산염 용액에서 각각 Nd⁺³, TeO₂(OH)₄⁻², MoO₄⁻²로, U은 탄산염 용액에서 UO₂(CO₃)₃⁻⁴로, 탄산염-H₂O₂ 용액에서는 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{2-2x-2y} 형태로 존재하여, 1가의 음이온과 양이온으로 각각 존재하는 NaTPB의 TPB⁻과 TPPCI의 TPP⁻와 반응이 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. 2A 및 2B는 각각 0.01 M NaTPB 및 0.005 M TPPCI에서 침전시간 변화에 따른 침전온도 및 교반속도가 미치는 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. 이때 용액 내 pH는 각각 9.91±0.02로 거의 변화가 없었다. NaTPB-Cs 침전 및 TPPCI-Re 침전은 모두 5분 이내에 반응이 이루어지는 것 같으며 온도를 50°C 까지, 교반속도를 최고 1,000 rpm까지 증가시켜도 침전속도 및 침전율에 거의 영향이 없었다.



(Fig.1)



(Fig. 2)

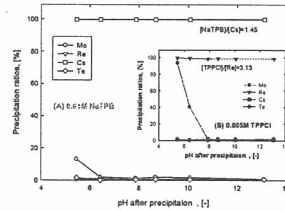
Fig. 3A 및 3B는 각각 침전 1시간, 0.01 M NaTPB 및 0.005 M TPPCI에 의한 침전 후 용액의 pH 변화에 따른 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다.

Cs 및 Re의 침전은 침전 용액의 pH 변화 (pH 5.6~13.2)에 무관하게 Cs는 NaTPB에 의해 99% 이상 이, Re는 TPPCI에 의해 98.5% 이상이 침전되었다. 반면에 Mo는 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 NaTPB나 TPPCI 침전 모두 Mo가 전혀 침전되지 않았다. 한편 Te은 NaTPB 및 TPPCI에 의한 침전 모두 pH 변화에 무관하게 Cs이나 Re과 거의 공침되지 않았다. 이로부터 pH 9~10 정도에서 조업하면 NaTPB로는 Cs만을, TPPCI로는 Re만을 선택적으로 침전시켜 각각 제거할 수 있음을 알 수 있다.

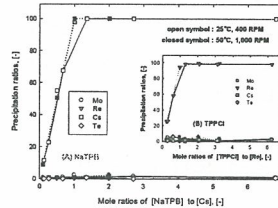
Fig. 4A 및 4B는 각각 침전 1시간에서 NaTPB 및 TPPCI의 농도를 0.005~0.05 M, Cs은 0.0025~0.05 M, Re은 0.0015~0.02 M로 변화시키면서, [NaTPB]/[Cs] 및 [TPPCI]/[Re]의 초기 물 농도 비에 따른 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. 이때 용액 내 pH 변화는 9.88~9.94 로 거의 변화가 없었으며, [NaTPB]/[Cs] 및 [TPPCI]/[Re]의 비가 1 이상에서 거의 100%의 Cs과 Re이 침전됨을 알 수 있었다. 한편 Te 및 Mo의 경우 NaTPB 및 TPPCI에 거의 침전이 일어나지 않고 있다. 이는 Te과 Mo가 탄산염 용액에서 MoO_4^{2-} , $\text{TeO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 의 2가 음이온으로 존재하여, TPB나 TPP⁺와는 침전 반응이 일어나지 않는데 기인한다. 그리고 50 °C, 1,000 rpm에서도 Cs 및 Re의 침전 거동이 거의 비슷하여 온도 및 교반속도에 대한 영향이 없음을 확인하였다.

Fig. 5A 및 5B에는 각각 침전 1시간에서 침전 모의 FP 용액 내 NaCl의 농도를 증가시키면서 0.01 M NaTPB 및 0.005 M TPPCI에 의해 침전되는 Cs과 Re의 침전율이 나타나 있다. NaTPB 침전의 경우 Na⁺ 농도 증가에 따른 TPB⁻의 용해도 감소로, 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 TPPCI의 경우 3 M NaCl에서 99% 이상의 Re이, 4 M NaCl에서는 다소 감소하지만 98.3%의 Re이 침전되어 Re의 침전에 별 영향

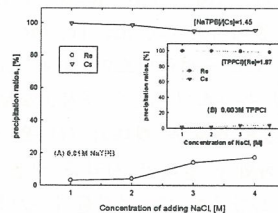
이 없는 것으로 나타났으며, Cs 또한 4 M NaCl에서 4% 이하가 침전되어 용액 내 Na⁺나 Cl⁻ 이온이 과량 함유되어 있어도 TPPCI에 의한 Re의 선택적 제거에는 별 문제가 없을 것으로 판단된다.



(Fig. 3)



(Fig. 4)



(Fig. 5)

4. 결론

NaTPB에 의한 Cs 침전과 TPPCI에 의한 Re 침전은 각각 매우 빠르게 5분 이내에 이루어지고 있으며, 온도를 50°C, 교반속도를 1000 rpm 까지 증가시켜도 침전 속도에는 별 영향이 없었다. NaTPB 침전 및 TPPCI 침전에서 가장 큰 영향을 미치는 요인은 침전 용액의 pH이며, NaTPB 침전의 경우 Re이 Cs과 거의 공침되지 않아 Cs의 선택적 침전에 별 영향이 없으나, TPPCI 침전의 경우 상당량의 Mo가 Re과 공침되므로 이를 방지하면서 Re만을 선택적으로 침전하기 위해서는 pH 9 이상에서 수행하는 것이 효과적이며, [NaTPB]/[Cs] 및 [TPPCI]/[Re]의 물 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.