

모의 방사성용액에서 란탄족과 악티늄족원소의 옥살산침전

정 등 용[†] · 김 응 호 · 이 일 희 · 유 재 형 · 박 현 수

한국원자력연구소 핵화학연구팀
(1999년 6월 26일 접수, 1999년 10월 5일 채택)

Oxalate Precipitation of Lanthanide and Actinide in a Simulated Radioactive Liquid Waste

Dong-Yong Chung[†], Eung-Ho Kim, Eil-Hee Lee, Jae-Hyung Yoo, and Hyun-Soo Park

Nuclear Chemical Engineering Research Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea
(Received June 26, 1999; accepted October 5, 1999)

요약: 알칼리 및 알칼리토금속(Cs, Rb, Ba, Sr), 전이금속(Zr, Fe, Mo, Ni, Pd, Rh), 란탄족(La, Y, Nd, Ce, Eu) 및 악티늄족(Np, Am) 등 17개 원소로 구성된 질산매질의 모의 방사성용액에서 옥살산에 의한 란탄족과 악티늄족 원소의 공침전 연구를 수행하였다. 옥살산 농도 0.5 M에서 질산농도의 영향과 아스코빅산 첨가에 따른 원소들의 침전율이 조사되었다. 각 원소들의 침전율은 질산농도에 따라 약간 감소하였으나 란탄족과 악티늄족은 99% 이상 침전되었다. 옥살산 침전시 아스코빅산이 첨가되는 경우 Pd이 금속으로 환원 침전되었고, 이때 Mo, Fe, Ni, Ba의 경우는 침전율이 약 10~20% 감소하는 것으로 나타났으나, 기타 원소들에 대해서는 영향이 나타나지 않았다. Pd(II) 이온은 질산농도 1.0 M 미만의 모의용액에서 아스코빅산 첨가시 Pd 금속으로의 환원침전이 일어났으며, 아스코빅산 농도가 0.01~0.02 M 부근에서 가장 크게 나타났다. 하이드라진이 아스코빅산과 같이 첨가될 때 Pd의 환원침전을 억제하는 것으로 나타났다.

Abstract: The oxalate precipitation of lanthanide and actinide by oxalic acid was investigated in the simulated radioactive liquid waste, which was composed of 17 elements of alkali, alkaline earth(Cs, Rb, Ba, Sr), transition metal(Zr, Fe, Mo, Ni, Pd, Rh), lanthanide(La, Y, Nd, Ce, Eu) and actinide(Np, Am) in nitric acid solution. The effect of concentrations of nitric acid and ascorbic acid on the precipitation yield of each element in the simulated solution was examined at 0.5 M oxalic acid concentration. The precipitation yields of the elements were usually decreased with nitric acid concentration, nevertheless, the precipitation yields of lanthanide and actinide were more than 99%. Palladium was precipitated due to the reduction of Pd(II) into Pd metal by the addition of ascorbic acid in the oxalate precipitation and then, the precipitation yields of Mo, Fe, Ni, Ba decreased by 10~20% with concentration of ascorbic acid. The reductive precipitation of Pd(II) into Pd metal by the addition of ascorbic acid into the simulated radwaste occurred at below 1 M nitric acid concentration and its yield showed maximum at the ascorbic acid concentration of 0.01~0.02 M. The hydrazine suppressed the reductive precipitation of Pd by the ascorbic acid.

Keywords: oxalate precipitation, ascorbic acid, hydrazine, actinide, lanthanide

1. 서 론

원자력발전을 통해 발생하는 고준위폐액(high level liquid waste)에 함유되어 있는 방사성핵종을 그 화학적 특성에 따라서 몇 개의 군으로 분리 한 후 그 핵종의 반감기, 방사능 독성 등의 특성에 따라서 안전하게 처분하거나 다른 한편으로 이를 유용하게 이용하는 것을 그 목적으로 군분리 연구개발이 진행되고 있다[1]. 본 연구팀에서도 고준위폐액 내에 존재하는 각 핵종들을 분리하기 위한 군분리공정을 개발하고 있다[2,3]. 이들 원소들 중에 악티늄족 원소군은 반감기가 긴 장수명핵종들로서 고준위폐액으로 부터 분리해 내어야 할 가장 중요한 핵종군으로서 분리에 관한 많은 연구가 진행되어 오고 있다.

반감기가 긴 장수명핵종인 악티늄족 원소 분리 연구는 용매추출을 사용한 공정이 비교적 많은 연구가 되어 왔는데, 특히 di-isodecyl phosphoric acid(DIDPA)[4,5]와 di-2-ethylhexyl phosphoric acid(HDEHP)[6], 그리고 carbamoylmethylphosphine oxide

(CMPO) 용매들을 사용하여 고준위폐액으로부터 악티늄족과 란탄족 원소를 공추출해 내고 다시 악티늄족과 란탄족원소를 상호 분리시킴으로써 순수한 Am, Cm 등의 3가 악티늄족을 얻을 수 있는 공정으로 개발되어 왔다.

'80년대부터 군분리공정에 관한 본격적 연구개발이 진행되면서 부터 공정이 간단하고, 2차 폐기물 발생량이 적은 침전공정을 통한 장수명핵종들의 분리 연구도 함께 추진되고 있다[7,8]. 옥살산을 이용한 침전공정을 보면 우선 고준위폐액으로부터 악티늄족과 란탄족이 옥살산 침전으로 같이 분리되고 이를 다시 이온교환이나 용매추출을 통해 transuranium(TRU) 핵종을 분리해 내는 공정으로 주로 Joint Research Centre(JRC)-ISPRA/Karlsruhe[1,9], Oak Ridge National Laboratory(ORNL) 등[7,10,11]에서 연구되어 왔고 Japan Atomic Energy Research Institute(JAERI)에서 매우 포괄적으로 연구되고 있다[8,12,13].

최근에 국제 방사선 방어 위원회(International Commission on Radiation Protection: ICRP)의 권고기준[14]에 따른 annual limits on intake(ALI) 개념에 의거 지하 지층에서의 핵종 이동이 다른 장수명핵종에 비해 빠른 것으로 알려진 Np도 반드시 분리해야 할 핵종으로 권고됨에 따라 환경영향 평가 등에서 그 중요성이 고찰

[†] 주 저자 (e-mail: ndychung@nanum.kaeri.re.kr)

Table 1. Composition of the Simulated Radioactive Liquid Waste

Elements	Concentration (g/L)
Fe	1.392
Ni	0.249
Ba	3.42
Rb	0.71
Cs	4.86
Sr	2.01
Mo	0.137
Zr	0.0046
Rh	0.49
Pd	0.748
Y	0.738
La	4.32
Ce	5.1
Nd	7.69
Eu	0.172
Np-237	6.53×10^{-4} 1.7×10^4 (Bk/L)
Am-241	4.89×10^{-7} 6.2×10^4 (Bk/L)
[H ⁺]	0.2 M

되어 주요 균분리 대상 원소로 부각되고 있으며, Np를 분리하고자 하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 따라서 최근의 옥살산 침전연구는 Am, Cm 등과 함께 Np도 같이 란타늄족과 공침전시키고자 하는 데 관심을 갖고 연구가 진행되고 있기도 하다[2,7,8]. 본 연구팀에서도 옥살산침전을 이용한 TRU 핵종 분리 연구[15-19]의 일환으로서 Am과 Nd의 옥살산 공침전에서 Cs, Sr, Fe, Ni, Pd, Ru, Mo, Zr 원소들의 특성이 연구된 바 있으며[3,16], 또한 Np과 Nd, Cs, Sr, Fe, Ni, Pd, Ru, Mo, Zr 원소들이 포함된 모의용액을 사용하여 아스코빅산 첨가 영향에 대해 연구된 바 있다[20].

이번 연구에서는 본 연구팀에서 개발하고 있는 균분리공정[21]의 선행공정으로서 고려된 tri-butyl phosphate(TBP) 용매추출과 개미산탈질을 거친 후 Am은 물론 Np를 동시에 포함하는 17개 원소로 구성된 모의 방사성용액에서 옥살산에 의해 각 조건에서의 악티늄족과 란타늄족원소의 침전율과 이때 불순물로서 기타원소들의 공침전율을 조사하였고, Np의 회수율을 높이고자 할 경우 사용되는 아스코빅산과 하이드라진 첨가가 옥살산 침전에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 모의용액 제조 및 분석

본 실험에 사용된 모의용액은 U, Tc 등을 포함한 19개 성분으로 구성된 용액으로부터 TBP 용매추출과 개미산탈질을 거쳐 U, Tc 이 제거된 17개 성분으로 구성되었다. 옥살산 침전실험에 사용된 모의용액의 조성은 Table 1과 같으며, 개미산탈질 후 질산농도는 0.2 M이 되었다. 각 실험에서 모의용액의 질산농도는 탈질 후 모의용액에 12.1 M의 질산을 첨가하여 농도를 조정한 후 일정한 양의 물을 증발시킴으로써 초기용액에서 각 원소들의 농도는 일정하게 유지되도록 하였다. 옥살산은 1 M용액을 제조하여 모액으로 사용하여, 아스코빅산은 각 농도만큼의 양을 정량하여 모의용액에 고체상태로 첨가하였으며, 하이드라진은 53%짜리를 사용하였다.

용액 중에 함유되어 있는 비방사성원소(Fe, Ni, Ba, Rb, Cs, Sr, Mo, Zr, Rh, Pd, Y, La, Ce, Nd, Eu) 들은 플라스마발광분석기와 원자흡광 분석기를 이용하여 분석하였으며, Am²⁴¹, Np²³⁷ 등의 방

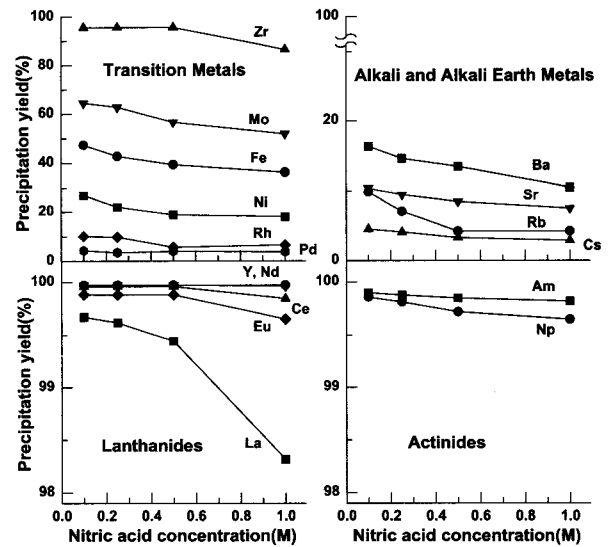


Figure 1. Precipitation yields(%) of the various elements with nitric acid concentration at oxalic acid concentration of 0.5 M.

사성 동위원소는 α, γ -radiometric 방법에 의해 분석하였다.

2.2. 실험방법

모든 실험은 20 ± 1.5 °C 의 온도에서 수행하였다. 먼저 17개 성분의 모의 용액에 1 M 옥살산 모액을 같은 부피로 첨가하였다. 따라서 용액 중 옥살산의 농도는 0.5 M이 되고 각 원소들의 농도도 반으로 감소하였다. 실험은 크게 4가지 경우에 대하여 수행하였다. 먼저 옥살산침전에서 질산농도 영향을 살펴보기 위하여 탈질 후 모의용액의 질산농도를 변화시키면서 옥살산을 투입하여 Am과 Np, 그리고 란타늄족원소들의 침전 특성을 보았으며, 아울러 다른 원소들의 침전율도 살펴보았다. 두 번째로 같은 실험에서 Np의 환원제로서 사용되는 아스코빅산을 첨가할 때 각 원소들에 미치는 영향 및 시간에 따른 영향을 살펴보았다. 세 번째로는 아스코빅산을 사용하여 Np(V)의 Np(IV)으로 환원시 안정제로서 작용하는 하이드라진 첨가가 모의용액에 미치는 영향을 조사하였으며, 마지막으로 아스코빅산과 하이드라진 첨가 후 고준위폐액에 존재하는 Pd 이 환원 침전되는데, 이때 생성된 Pd침전물을 제거한 침전여액에 옥살산을 첨가하여 악티늄족과 란타늄족 및 기타 원소들의 침전율 변화를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산농도에 따른 모의용액의 침전율

Figure 1에 질산농도에 따른 17개 각 원소들의 침전율 변화를 각 원소군 별로 나타내었다. 초기 용액중의 질산농도가 0.2~2 M 인 경우 여기에 같은 부피의 옥살산을 투입함에 따라 혼합 후 용액중의 질산농도는 절반으로 감소하였다. 일반적으로 옥살레이트 침전물의 용해도는 질산농도가 증가함에 따라 증가한다[22]. 본 실험에서 용액 중 옥살산농도가 0.5 M로서 란타늄족원소의 침전 당량비와 비교할 때 약 0.4 M의 과잉 옥살산 농도를 유지하고 있음에 따라 전체적으로 질산농도에 따라서 침전율은 약간의 감소만을 나타내고 있다. 란타늄족원소의 침전율은 질산농도 증가에 따라 약간의 감소를 보이고 있으나 용해도가 다른 란타늄족원소에 비해 다소 큰 란타늄을 제외한 다른 원소들의 침전율은 99.5% 이상을 나타내고 있다[22]. 또한 minor actinide(MA)인 Am과 Np의 경우도 질산농

도와 관계없이 99.5% 이상의 침전율을 나타내고 있음을 볼 수 있다.

본 연구팀은 앞서 연구[16]에서 옥살산농도를 0.5 M, 질산농도 0.5 M로 하고 Nd와 Am (2.28×10^{-9} mole/L) 두 원소들로 된 용액에서 Am은 99.9% 이상 공침전 됨을 보였다. 이는 Am과 Nd이 같은 옥살산염 형태로 침전이 일어나고 또한 두 원소 공히 매우 낮은 용해도(Am의 용해도적: 5.0×10^{-28} , Nd의 용해도적: 7.4×10^{-28}) [23]를 갖고 있으므로 해서 높은 Am의 공침전을 결과가 나타났었다. 따라서 Am은 란탄족원소들과의 공침전이 매우 잘 일어남을 본 연구를 통해 다시 확인할 수 있다. 또한 Nd와 Np(1×10^4 dpm) 두 원소들로 된 용액에서 옥살산농도를 0.5 M, 질산농도 0.5 M, 아스코빅산 농도를 0.25 M로 할 때 Np이 88.3%만이 공침전되었다 [20]. 따라서 이번 연구에서 얻어진 Np의 침전율은 먼저의 결과와 비교할 때 높은 것이다. 이는 란탄족(La, Y, Nd, Ce, Eu), 알칼리 및 알칼리토금속(Cs, Rb, Ba, Sr), 전이금속(Zr, Fe, Mo, Ni, Pd, Rh) 등 보다 많은 원소들이 공존하는 경우 Np의 란탄족원소에 의한 옥살산 공침전이 보다 잘 일어날 수 있음을 시사하는 것이다. 이는 실험에 사용된 Np의 양이 매우 적고, 원소수가 증가함에 따라 대체적으로 공침전율이 올라간다는 것이다

전이원소들의 침전율을 살펴보면 Zr, Mo, Fe 등이 다소 높은 침전율을 보이고 있음을 보여주고 있다. 이는 Am과 9개 성분계 용액에서 얻어진[3,16] 실험결과와 비교하여 Zr의 경우는 비슷한 값을 나타내고 있으나, Mo와 Fe의 경우는 다소 높은 결과를 나타내고 있다. 또한 알칼리토금속 및 알칼리토금속 원소들의 옥살레이트 공침전율을 살펴보면 Ba과 Sr의 침전율이 다소 높게 나타나고 있는데, 이는 이들 원소들의 옥살레이트 침전물의 용해도에 따른 것으로 Am과 9개 성분계에서의 연구결과와 일치하는 것이다[3,16].

3.2. 옥살산침전에서의 아스코빅산 영향

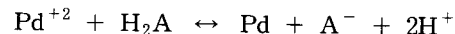
Np은 란탄족이나 3가 악티늄족과 달리 용액중에서 4, 5, 6가의 상태로 존재할 수 있는 화학적 특성을 갖는 원소로서 질산매질의 고준위 방사성폐액 조건에서는 주로 NpO_2^+ 상태의 5가로 존재하는 것으로 알려져 있다[24]. 그러나 Np 옥살레이트에 대한 연구결과들을 살펴보면 Np(IV)의 경우가 가장 높은 침전율을 얻을 수 있고 다음으로 Np(VI), Np(V)의 순으로 알려져 있다[25]. 따라서 아스코빅산, 과산화수소 등의 환원제를 사용하여 고준위폐액 중의 Np(V)를 Np(IV)로 환원시킨다면 보다 높은 회수율을 얻을 수 있을 것이다. 본 연구에서는 보다 높은 Np의 침전율을 얻기 위하여 아스코빅산을 사용하였다. 이에 따라 옥살산 침전시 일정 질산농도에 0.0025~0.12 M의 아스코빅산을 첨가하여 15분 후에 다시 옥살산을 첨가하여 15분, 60분, 120분 등 시간경과에 따른 각 원소들의 침전율을 구한 결과 Table 2와 같은 결과가 얻어졌다.

Y, La, Ce, Nd, Eu 등의 희토류원소들과 Am과 Np들의 침전율은 아스코빅산에 영향을 받지 않고 거의 99% 이상을 나타내고 있으며, 아스코빅산이 첨가되지 않은 Figure 1의 실험결과와 비슷하게 질산농도가 증가함에 따라 약간의 침전율 감소만이 있음을 볼 수 있다. 본 연구팀의 앞서의 실험결과에서 옥살산농도를 0.5 M, 질산농도 0.5 M, 아스코빅산 농도를 0.25 M로 하고 Nd와 Np(1×10^4 dpm) 두 원소들로 된 용액에서 Np은 88.3%만이 공침전된 것으로 나타났는데[20], 이는 Np이 아스코빅산에 의해 환원되더라도 산화가가 4가로서 3가의 Nd과의 공침전은 Am과 비교하여 다소 덜 일어난다고 생각되는 측면이다. 또한 Np(1×10^4 dpm)과 Nd 및 Cs, Sr, Fe, Ni, Pd, Ru, Mo, Zr 원소들이 포함된 모의용액을 사용하여 옥살산 공침전시 아스코빅산 첨가 영향에 대한 연구를 수행한 바 있는 데[20], 질산농도가 0.5 M과 2.0 M일 때 아스코빅산 농도가 변함에 따른 결과를 살펴보면 전체적으로 질산농도가 큰 2.0 M의 경우가 더 높은 침전율을 보여주었다. 여기서 질산농도

0.5 M에서는 아스코빅산 농도가 증가함에 따라 침전율은 증가하나, 질산농도 2 M에서는 아스코빅산 농도가 증가하는 경우 0.25 M에서 Np의 침전율이 약간 감소하였었다. 이는 Table 3의 Np에 대한 환원반응식에서 질산농도가 큰 경우 환원이 잘 일어나고, 또한 용해도가 낮아지는 것 등으로부터 유추될 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 아스코빅산의 첨가가 Np의 옥살산 공침전에 미치는 영향은 나타나지 않았다. 본 실험과 같이 실제 고준위폐액과 비교할 때 매우 낮은 농도의 Am과 Np을 대상으로 하는 경우 란탄족 원소의 공침전시 Am과 Np 모두 공침전이 잘 되는 것으로 생각된다. 그러나 Np의 농도가 Np 옥살산염의 용해도 이상으로 존재하는 실제 고준위폐액의 경우 Np의 산화수에 따라 옥살산 침전물의 용해도가 달라지므로 인하여 공침전율도 그에 비례하여 아스코빅산 첨가가 보다 높은 Np의 공침전을 나타내리라 사료된다.

전이금속 원소들 중 Zr은 아스코빅산 첨가로 인한 영향은 나타나지 않고 있다. 그러나 Mo의 경우 질산농도 및 아스코빅산 농도에 따라서 10~20%의 침전율 감소가 나타났다. Fe과 Ni 또한 아스코빅산 첨가로 인하여 침전율에서 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 질산농도에 관계없이 아스코빅산 농도가 0.12 M의 경우 약 17%와 10% 정도의 침전율 감소가 있는 것으로 나타났다. 알칼리 및 알칼리토금속 원소들 중에서는 Rb, Cs, Sr의 경우에는 아스코빅산 첨가로 인한 침전율 변화가 나타나지 않았다. 그러나 Ba의 경우는 0.12 M의 아스코빅산 농도에서 10% 정도의 침전율 감소를 보였다. 위의 원소들의 옥살산 침전시 아스코빅산이 미치는 영향에 대해서는 명확히 알려진 바 없다.

백금족 원소들의 경우 Table 2에서 보는 바와 같이 아스코빅산 첨가로 인한 Rh의 침전율 변화는 나타나지 않았다. 그러나 Pd의 경우를 살펴보면 Figure 2와 같이 아스코빅산 첨가시 옥살산침전에서 큰 침전거동 변화를 볼 수 있다. 질산농도 0.5 M 이하인 경우 Pd의 침전율은 99% 이상이였으며, 질산농도 1.0 M인 경우에는 Pd의 침전율이 감소하여 약 12~17% 정도의 침전율을 보였다. 이는 Pd이 위의 원소들과는 근본적으로 다른 현상에 의해 침전되기 때문이다. 즉 아스코빅산 첨가로 인하여 Pd은 금속(palladium black)으로 아래와 같은 반응식을 따라 환원되기 때문이다.



또한 아스코빅산 농도가 증가함에 따라 Pd의 침전율이 증가하다가 대략적으로 0.01~0.02 M에서 최소값을 보이고 있음을 볼 수 있다. 이는 아스코빅산이 산도에 따라 Figure 3에서 보여진 두 가지 형태로 수용액상에 존재하고, 즉 산도가 높을 수록 환원력이 약한 L-ascorbic acid 형태로 존재하게 되고 산도가 낮을 수록 보다 강한 환원제로서 작용하는 dehydro-L-ascorbic acid 형태로 존재하기 때문에 사료된다[26-28].

3.3. 모의용액에 아스코빅산과 하이드라진 첨가영향

모의용액에 아스코빅산을 첨가할 때 나타날 수 있는 경우를 예측하기 위하여 고준위폐액 내에 존재하는 원소들의 표준전위[29]와 아스코빅산의 환원전위 값[30]으로부터 용액 내에서 일어날 수 있는 몇 가지 원소들에 대한 환원반응을 Table 3에 나타내었다. Table 3에 있는 원소들 중 본 연구의 모의용액 내에 포함되지 않은 원소들인 U, Ru, Ag, Tc을 제외한 Np, Fe, Pd, Rh, Mo이 환원이 일어날 수 있는 원소들이다. 또한 모의용액 내 원소들 중 금속으로 환원될 수 있는 원소로는 Pd과 Rh이 있다.

Figure 4에는 17성분으로 구성된 모의용액에 첨가되는 아스코빅산 농도를 0.12 M, 옥살산농도를 0.5 M로 하였을 때 질산농도에 따른 각 원소들의 침전율을 나타낸 것이다. Mo와 Pd이 높은 침전

Table 2. Precipitation Yields (%) of Elements with Time and Ascorbic Acid Concentration at 0.5 M Oxalic Acid Concentration and at Various Nitric Acid Concentration

Nitric acid (M)	Ascorbic acid (M)	Time (min)	Precipitation yields of elements (%)																
			Fe	Ni	Ba	Rb	Cs	Sr	Mo	Zr	Rh	Pd	Y	La	Ce	Nd	Eu	Np	Am
0.25	0.0025	15	43.7	23.2	14.0	7.0	3.3	10.4	61.0	95.7	6.1	97.7	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.7	99.9
		60	43.4	22.4	14.6	7.0	3.3	9.5	61.5	95.7	10.2	99.4	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.8	99.9
		120	42.8	22.4	14.6	7.0	4.1	9.5	62.8	95.7	10.2	100.0	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.8	99.9
	0.012	15	37.6	18.4	10.5	4.2	2.9	9.5	60.1	95.7	6.1	99.9	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.6	99.9
		60	37.9	19.2	11.7	7.0	4.1	9.5	61.5	95.7	10.2	100.0	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.7	99.9
		120	38.2	20.0	11.1	7.0	3.3	10.4	61.5	95.7	10.2	100.0	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.7	99.9
	0.06	15	29.6	13.6	7.6	7.0	2.9	8.5	52.7	95.7	10.2	99.8	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.4	99.9
		60	30.5	12.8	8.8	7.0	4.1	8.5	55.3	95.7	14.3	99.9	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.5	99.9
		120	35.9	14.4	8.8	4.2	2.9	9.5	56.2	95.7	10.2	99.9	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.5	99.9
	0.12	15	24.1	10.4	4.1	7.0	2.9	8.5	49.6	95.7	10.2	95.1	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.3	99.9
		60	25.0	11.2	4.7	7.0	2.9	9.5	53.1	95.7	14.3	98.8	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.4	99.9
		120	25.0	11.2	4.7	4.2	3.3	10.4	54.5	95.7	10.2	99.9	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.4	99.9
0.5	0.0025	15	37.9	20.8	11.7	7.0	2.9	8.5	55.3	95.7	10.2	26.2	100.0	99.5	100.0	100.0	99.9	99.6	99.8
		60	38.8	20.0	12.3	7.0	2.9	9.5	56.2	95.7	6.1	53.7	100.0	99.5	100.0	100.0	99.9	99.7	99.8
		120	39.4	19.2	13.5	4.2	3.3	8.5	56.6	95.7	6.1	99.9	100.0	99.4	100.0	100.0	99.9	99.7	99.8
	0.012	15	32.5	16.0	8.2	4.2	3.3	8.5	53.1	95.7	6.1	99.8	99.9	99.4	100.0	99.9	99.9	99.5	99.8
		60	34.5	16.8	8.8	4.2	2.5	9.5	52.3	95.7	6.1	100.0	99.9	99.4	100.0	100.0	99.9	99.6	99.8
		120	34.8	17.6	9.4	7.0	2.1	11.4	53.6	95.7	10.2	100.0	99.9	99.3	100.0	100.0	99.9	99.6	99.8
	0.06	15	22.7	12.0	5.8	7.0	2.5	8.5	48.3	95.7	6.1	99.8	99.9	99.4	100.0	99.9	99.9	99.3	99.8
		60	24.7	12.8	6.4	4.2	2.5	7.5	50.1	95.7	10.2	100.0	99.9	99.3	100.0	100.0	99.8	99.4	99.8
		120	25.6	12.0	7.6	4.2	3.3	11.4	51.4	95.7	10.2	100.0	99.9	99.3	100.0	100.0	99.8	99.4	99.8
	0.12	15	21.6	8.8	1.8	7.0	2.9	7.5	43.5	95.7	10.2	99.8	99.9	99.4	100.0	99.9	99.5	99.0	99.8
		60	20.1	9.6	1.8	4.2	2.9	8.5	44.8	95.7	10.2	100.0	99.9	99.3	100.0	99.9	99.3	99.1	99.8
		120	21.0	8.8	1.2	4.2	3.3	8.5	48.3	95.7	6.1	100.0	99.9	99.2	100.0	100.0	99.7	99.2	99.8
1.0	0.0025	15	32.2	18.4	11.1	4.2	2.1	6.5	48.3	79.1	2.0	12.0	99.5	98.4	100.0	100.0	99.9	99.7	99.8
		60	35.3	18.4	10.5	7.0	2.9	6.5	49.2	82.6	6.1	12.0	99.9	98.4	99.6	99.8	99.8	99.5	99.8
		120	36.2	17.6	9.4	4.2	2.9	7.5	51.8	86.5	6.1	12.0	100.0	98.3	99.8	99.9	99.8	99.6	99.8
	0.012	15	24.4	14.4	8.8	7.0	3.3	7.5	45.7	78.3	2.0	12.0	99.4	98.3	99.6	99.8	99.9	99.4	99.8
		60	25.0	15.2	8.2	4.2	3.3	7.5	47.0	79.6	6.1	11.8	99.5	97.9	99.7	99.9	99.8	99.5	99.8
		120	23.3	16.8	8.2	4.2	3.7	6.5	47.4	81.3	2.0	11.8	99.5	97.9	99.8	99.9	99.9	99.5	99.8
	0.06	15	22.1	9.6	6.4	7.0	2.9	6.5	34.7	77.0	6.1	13.6	99.3	98.3	99.6	99.8	99.5	99.2	99.8
		60	21.6	10.4	5.3	4.2	2.9	7.5	35.6	77.8	6.1	14.4	99.5	97.8	99.7	99.8	99.5	99.2	99.8
		120	21.3	9.6	4.7	4.2	3.3	6.5	34.3	77.8	6.1	16.6	99.5	97.6	99.7	99.8	99.4	99.3	99.8
	0.12	15	18.4	6.4	1.2	4.2	3.3	7.5	34.3	73.9	10.2	14.2	99.3	98.0	99.6	99.8	99.0	99.2	99.8
		60	19.0	7.2	1.2	1.4	2.9	7.5	33.9	75.7	6.1	15.5	99.5	97.7	99.7	99.8	98.7	98.9	99.8
		120	19.0	8.0	0.6	4.2	3.3	6.5	34.7	76.5	6.1	17.1	99.5	97.6	99.7	99.9	98.7	99.0	99.8

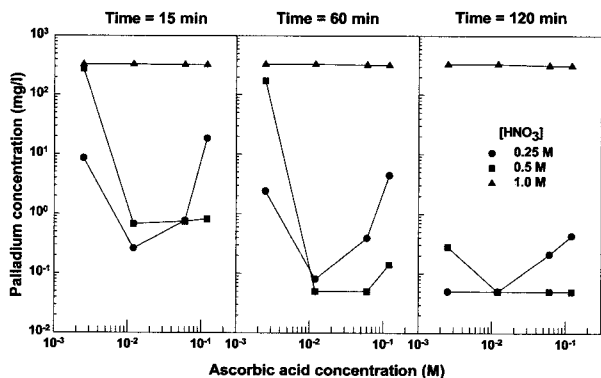


Figure 2. Variation of palladium concentration with ascorbic acid concentration and reaction time at oxalic acid concentration of 0.5 M.

Table 3. Reduction Potentials of the Various Ions by Ascorbic Acid

Reduction chemical reaction	Potential, V
$2\text{NpO}_2^+ + 6\text{H}^+ + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Np}^{+4} + \text{A} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.34
$\text{UO}_2^{-2} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow \text{U}^{+4} + \text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.07
$2\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{+2} + \text{A} + 2\text{H}^+$	+0.371
$\text{Pd}^{+2} + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow \text{Pd} + \text{A} + 2\text{H}^+$	+0.515
$2\text{Rh}^{+3} + 3\text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Rh} + 3\text{A} + 6\text{H}^+$	+0.34
$2\text{Ru}^{+4} + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Ru}^{+3} + \text{A} + 2\text{H}^+$	+0.508
$2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{A} + 2\text{H}^+$	+0.3994
$2\text{TcO}_4^- + 16\text{H}^+ + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Tc}^{+2} + \text{A} + 8\text{H}_2\text{O}$	+0.1
$2\text{MoO}_4^{+2} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{MoO}^{+3} + \text{A}$	+0.08

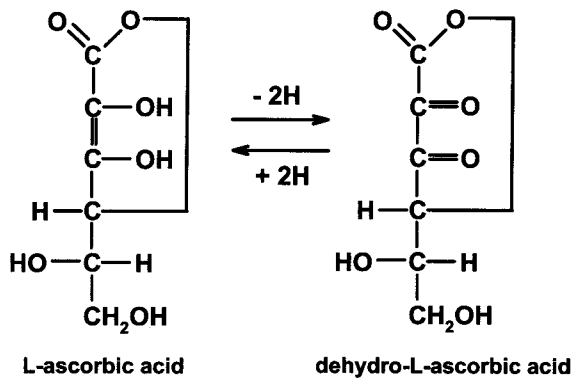


Figure 3. Species of L-ascorbic acid.

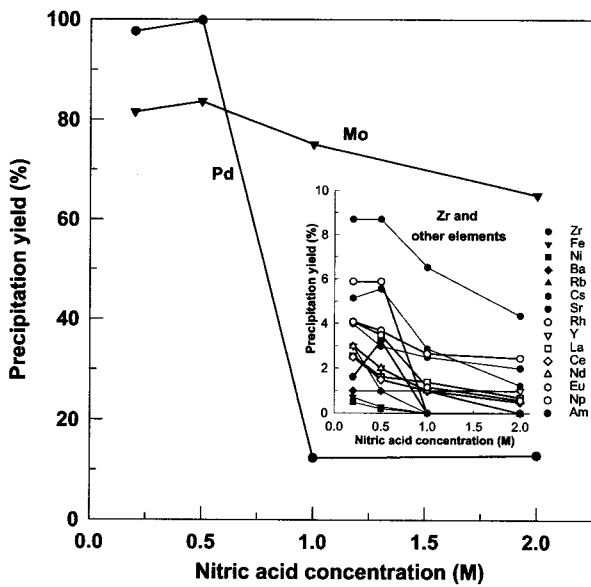


Figure 4. Precipitation yields (%) of the various elements with nitric acid concentration in the simulated solution at ascorbic acid concentration of 0.12 M.

을 보이고 있고 기타 원소들은 거의 침전이 되지 않는 것으로 생각할 수 있다. Pd의 경우 질산농도가 증가함에 따라 침전율이 감소하고 있음을 볼 수 있어 질산농도 0.5 M 이하에서는 97% 이상의 침전율을 질산농도 1 M 이상에서는 12% 정도의 침전율을 나타냈다. 이는 앞에서 아스코빅산 첨가 후 옥살산을 첨가하는 경우에 얻어진 침전율과 비교할 때 같은 경향을 보여주고 있는 것이다. 이와 같이 Pd은 앞서 거론한 바와 같이 아스코빅산에 의해 급속으로 환원 침전되는 것이다. 위의 Table 3에서 Rh이 급속으로 환원될 수 있음을 환원전위 계산으로부터 예측되었다. 그러나 아스코빅산에 의해서 Rh의 급속으로의 환원은 일어나지 않았다.

Mo의 경우 침전율이 낮은 질산농도에서 약 80%의 침전율을 보이고 있고 질산농도가 증가함에 따라 약간의 감소하는 경향을 나타내고 있다. 고준위폐액 내 Mo은 MoO_4^{2-} 의 6가 상태로 존재하게 되는 데 아스코빅산에 의해서는 5가로 환원되는 경우(환원전위: +0.08 V)를 제외하고는 다른 반응이 일어나기가 어려운 상태이다. 따라서 Mo에 대해 나타난 본 연구결과에 대하여 설명하기는 다소 어려운 점이 있으며, 이에 대해서는 추후 연구가 필요하리라 생각된다.

Table 4에는 하이dra진 첨가에 의한 각 원소들의 침전율을 나타내었다. Mo의 경우가 매우 높은 값으로 나타나고 있다. Pd의 경우에는 아스코빅산의 경우와 달리 거의 침전이 일어나지 않았다. 다만 하이dra진 농도가 0.1 M과 0.4 M의 경우에서 약 10%와 20%의 침전이 일어나는 것으로 나타났다.

3.4. 아스코빅산/하이dra진 첨가 후 침전여액의 옥살산침전

아스코빅산과 하이dra진을 첨가한 후 생기는 침전물을 여과한 후 여액에 옥살산을 투입하여 침전시키는 실험을 수행하였다. 아스코빅산 0.12 M과 하이dra진 0.05 M을 첨가한 후 2시간 후 여과를 통해 침전물을 걸러내고 여기에 옥살산을 투입한 후 2시간 후에 옥살산 침전여액을 분석하였다. Table 5는 모의용액에 아스코빅산과 하이dra진을 동시에 첨가하거나 혹은 아스코빅산만을 첨가한 후의 침전을 결과 a)와 하이dra진과 아스코빅산 첨가 후 여과된 침전여액에 옥살산을 첨가하였을 때의 결과 b)를 나타낸 것으로 이 때의 침전율은 침전여액을 기준으로 하여 계산된 값이다.

질산농도 0.5 M의 경우를 살펴보면 용액에 하이dra진이 없이 아스코빅산만을 투입하는 경우(실험번호B) Pd은 96% 정도가 급속으로 침전되고 기타 원소들은 거의 침전이 되지 않는 것으로 나타났다. 이는 앞에서 얻어진 실험결과와 일치하는 것이다. 그러나 하이dra진과 아스코빅산을 동시에 투입하는 경우(실험번호 A) Pd은 약 10% 정도만이 급속으로 환원된 것을 볼 수 있다. 즉 하이dra진의 첨가로 인하여 Pd의 침전이 억제되고 있다는 것을 뜻하는 것이다. 이 경우 하이dra진의 역할에 대해서는 알려진 바 없으며, 추가적인 연구가 수행되어야 할 것이다. 위의 두 가지의 침전여액에 옥살산을 첨가하는 경우 각 원소들의 침전율을 살펴보면 앞서의 옥살산 침전에서 얻어진 결과와 일치하였다. 다만 Pd의 경우 옥살산 첨가로 인하여 추가적인 침전이 일어나는 것을 보이고 있다. 실험번호 A에서의 경우 침전여액을 기준으로 할 때 약 67%의 Pd이 추가로 침전된 것으로 나타났고 아스코빅산만을 첨가한 후 옥살산 투입의 경우(실험번호 B-1)는 침전여액에서 18%의 Pd이 침전된 것이다. 이와 같이 추가적인 침전이 일어나게 되는 원인은 옥살산 첨가시 용액의 질산농도가 감소하게 됨으로써 용액 중에 존재하는 아스코빅산이 잔존하고 있는 Pd을 추가 환원시키기 때문으로 사료된다.

질산농도 1.0 M의 모의용액에 아스코빅산과 하이dra진을 첨가하는 경우(실험번호 C) 환원침전이 거의 일어나지 않았으며, 여기에 옥살산을 첨가하는 경우(실험번호 C-1)에도 Pd은 침전이 생기지 않았고 다른 원소들은 옥살산만을 첨가한 경우와 일치하는 결과를 나타냈다. 이는 앞서의 질산농도 0.5 M에서 얻어진 결과와 약간은 다른 것이다. 그러나 하이dra진 없이 아스코빅산만을 첨가하는 경우(실험번호 D)에는 Pd이 약 8% 정도 침전이 일어나고 여기에 옥살산을 투입하는 경우(실험번호 D-1)에는 99% 이상의 Pd이 침전되는 것으로 나타났다. 질산농도 0.5 M의 경우에서와 같이 하이dra진이 아스코빅산과 함께 첨가되는 경우 Pd의 환원을 억제하는 쪽으로 작용하고 있다는 것을 다시 한번 확인할 수 있다.

4. 결 론

17개의 성분원소(Fe, Ni, Ba, Rb, Cs, Sr, Mo, Zr, Rh, Pd, Y, La, Ce, Nd, Eu, Am, Np)로 구성된 모의용액을 대상으로 옥살산 침전과 아스코빅산과 하이dra진 영향을 조사하여 다음의 결과가 얻어졌다.

- 1) 란탄족과 악티늄족 원소는 옥살산 농도 0.5 M 조건에서 99% 이상 공침전되었다.
- 2) 옥살산 침전시 아스코빅산의 첨가는 Mo, Fe, Ni, Ba의 공침

Table 4. Precipitation Yields (%) of the Various Elements by Hydrazine in the Simulated Solution

[N ₂ H ₄] (M)	[HNO ₃] (M)	Precipitation yield (%)										
		Fe	Cs	Sr	Mo	Zr	Rh	Pd	La	Eu	Np	Am
0.05	0.2	0.4	49	40	79.5	8.7	4.5	1.6	2.3	4.7	5.9	1.6
0.05	0.5	0.1	5.3	3.5	80.9	8.7	3.1	2.0	1.6	2.3	5.9	1.6
0.05	1	0.9	3.1	2.5	45.0	8.7	2.9	2.0	1.6	1.2	0.0	0.0
0.1	1	1.9	3.1	2.5	51.2	8.7	2.9	10.0	1.6	1.2	0.0	0.0
0.4	2	3.0	1.6	2.5	54.3	6.5	3.1	19.4	0.9	0.0	0.0	0.0

Table 5. Precipitation Yields of the Various Elements in the Simulated Solution

a) by addition of ascorbic acid/hydrazine

Exp. No.	HNO ₃ (M)	N ₂ H ₄ (M)	Ascorbic acid (M)	Fe (%)	Ni (%)	Ba (%)	Rb (%)	Cs (%)	Sr (%)	Mo (%)	Zr (%)	Rh (%)	Pd (%)	Y (%)	La (%)	Ce (%)	Nd (%)	Eu (%)	Np (%)	Am (%)	Oxalic acid (M)
A	0.5	0.05	0.12	2.2	1.2	0.0	5.6	3.7	1.0	6.6	4.3	8.2	10.0	0.7	1.6	1.8	3.5	1.7	0.0	1.6	-
B	0.5	none	0.12	2.0	0.8	0.0	1.4	0.2	0.0	4.4	0.0	2.0	96.4	0.1	0.9	0.2	3.3	0.6	0.0	0.0	-
C	1	0.05	0.12	1.4	2.0	0.0	1.4	1.4	2.0	5.8	2.2	4.1	2.7	0.4	1.2	0.8	1.7	1.2	5.9	1.6	-
D	1	none	0.12	0.8	0.4	0.0	0.0	0.4	0.0	2.2	0.0	0.0	8.3	0.3	0.7	1.6	1.3	0.0	0.0	0.0	-

b) by oxalate precipitation in the filtrate after the addition of ascorbic acid/hydrazine

Exp. No.	HNO ₃ (M)	N ₂ H ₄ (M)	Ascorbic acid (M)	Fe (%)	Ni (%)	Ba (%)	Rb (%)	Cs (%)	Sr (%)	Mo (%)	Zr (%)	Rh (%)	Pd (%)	Y (%)	La (%)	Ce (%)	Nd (%)	Eu (%)	Np (%)	Am (%)	Oxalic acid (M)
A-1	0.25	0.025	0.06	45.9	25.2	15.7	1.5	0.9	9.5	61.7	95.7	6.7	67.3	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.9	99.9	0.5
B-1	0.25	none	0.06	45.6	24.7	15.0	8.6	3.9	9.5	62.4	95.7	8.3	18.1	100.0	99.7	100.0	100.0	99.9	99.8	99.9	0.5
C-1	0.5	0.025	0.06	41.8	19.7	13.0	5.7	6.9	6.6	59.7	95.7	6.4	2.7	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.7	99.9	0.5
D-1	0.5	none	0.06	41.8	21.0	13.2	4.2	3.3	9.5	61.0	95.7	14.3	99.7	100.0	99.6	100.0	100.0	99.9	99.7	99.9	0.5

전율을 감소시키는 작용을 하였으며, Pd를 금속으로 환원 침전시켰다.

3) 모의용액의 질산농도가 0.5M 이하인 경우 아스코빅산에 의해 Pd이 90% 이상 선택적으로 환원 침전되었다.

4) 아스코빅산과 같이 하이드라진이 첨가되는 경우 Pd의 환원침전을 억제시키는 작용을 하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- IAEA Technical Reports series No 214, "Evaluation of Actinide Partitioning and Transmutation", IAEA, VIENNA (1982).
- 유재형, 이일희, 정동용 등, 장수명핵종 소멸처리 기술개발, KAERI/RR-1322/94 (1993).
- 정동용, 김응호, 김원호, 신영준, 유재형, '95 춘계학술발표회 논문집(III), 한국원자력학회, 793 (1995).
- M. Kubota, I. Yamaguchi, K. Okada, Y. Morita and H. Nakamura, "Development of Partitioning Test with Nuclear Fuel Reprocessing Waste Prepared at PNC - part 1", JAERI-M83-011 (1983).

- I. Yamaguchi, M. Kubota, K. Okada, Y. Morita, and H. Nakamura, "Development of Partitioning Method: Partitioning Test with Nuclear Fuel Reprocessing Wastes Prepared at PNC - part2 - ", JAERI-M85-070 (1980).
- S. Fujime, S. Usuda, Y. Morita, Z. Yoshida, Y. Suzuki, T. Furuta, T. Tome, K. Ohta, K. Nishimura, and S. Hasegawa, "Conceptual Design of Backend Technology R&D Facility for TRU Recycle in the Future Fuel Cycle System", JAERI-M93-211 (1993).
- J. C. Posey, "Process for the Recovery of Cm-244 from Nuclear Waste", ORNL-5687 (1980).
- H. Miyashio and M. Kubota, "Development of Partitioning Method: Fundamental Study on Oxalate Precipitation Method", JAERI-M86-014 (1986).
- IAEA Technical Reports series No. 137, "Chemical Precipitation Process for the Treatment of Aqueous Radioactive Waste", IAEA, Vienna (1992).
- D. W. Tedder and J. O. Blomeke, "Actinide Partitioning and Transmutation Program Progress Report for Period April 1 to June 30, 1977", ORNL/TM-6056 (1977).
- D. T. Rankin, G. A. Burney, P. K. Smith, and R. D. Sission, TR., Ceramic Bulletin, 56, 478 (1977).
- T. Kobayashi, Y. Morita, and M. Kubota, "Development of Partitioning Method: Method of Precipitating Transuranium Elements with Oxalic Acid", JAERI-M88-026 (1988).

13. T. Kobayachi, 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).
14. International Commission on Radiation Protection, Limits for Intake of Radionuclides by Workers, ICRP Publication, Part I(1978), Part II(1980), Part III(1981), International Atomic Energy Agency.
15. 유재형, 이일희, 정동용 등, 장수명핵종 소멸처리 기술개발, *KAERI/RR-1467/95* (1994).
16. E. H., Kim, Y. J. Shin, W. H. Kim, D. Y. Chung, S. S. Kim, J. H. Yoo, and C. S. Choi, *Korean J. of Chem. Eng.* **12**, 557 (1995).
17. D. Y. Chung, E. H., Kim, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and J. D. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 589 (1995).
18. D. Y. Chung, E. H., Kim, Y. J. Shin, J. H. Yoo, C. S. Choi, and J. D. Kim, *J. of Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **201**, 495 (1995).
19. D. Y. Chung, E. H., Kim, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and J. D. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 451 (1996).
20. E. H., Kim, D. Y. Chung, W. H. Kim, Y. J. Shin, E. H. Lee, J. H. Yoo, and C. S. Choi, *J. of Nucl. Sci. & Tech.*, **34**, 283 (1997).
21. 이일희, 유재형, 정동용 등, 군분리공정 평가, *KAERI/TR-960/98* (1998).
23. 유재형, 이일희, 정동용 등, 장수명핵종 소멸처리 기술개발, *KAERI/RR-1632/95* (1995).
22. D. Y. Chung, E. H., Kim, E. H. Lee, and J. H. Yoo, *J. of Ind. & Eng. Chem.*, **4**, 277 (1998).
24. C. Keller, *The Chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr (1971).
25. G. A. Burney and R. M. Harbour, *Radiochemistry of Neptunium, NAS-NS-3060* (1974).
26. M. B. Davies, *Polyhedron*, **11**, 285 (1992).
27. R. E. Kirk and D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Wiley, New York (1980).
28. R. A. Rickman, R. L. Sorensen, K. O. Watkins, and G. Davies, *Inorganic Chemistry*, **16**, 1570 (1977).
29. A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordon, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, Inc., New York (1985).
30. C. Creutz, *Inorganic Chemistry*, **20**, 4449 (1981).