

모의 방사성용액에서 옥살산에 의한 네오디뮴과 아메리슘의 공침전

정동용, 김응호, 김원호, 신영준, 유재형

한국원자력연구소

요 약

알카리 및 알카리토금속, 전이금속원소, 액티나이드원소등 10개 원소로 구성된 질산매질의 모의 방사성용액에서 옥살산에 의한 Nd와 Am의 공침전 연구를 수행하였다. 모의용액중의 질산농도와 옥살산농도에 따른 Nd와 Am의 침전율과 정제도가 연구되었다. 각원소들의 침전율은 옥살산이 증가함에 따라서 증가하고 질산농도에 따라서는 감소하였다. 각각 0.5M인 옥살산농도와 질산농도에서 Nd와 Am의 침전율이 99%이상이 되고, 정제도 측면을 고려할 때 가장 좋은 것으로 판단되었다. Am은 Nd와 매우 잘 공침전됨을 확인하였으며, Zr이 존재할 시 Cs, Sr, Pd등과 공침됨을 알 수 있었다.

1. 서 론

원자력발전을 통해 발생하는 고준위폐액(HLLW)에 함유되어 있는 방사성핵종을 그 화학특성에 따라서 몇개의 군으로 분리 한 후 그 핵종의 반감기, 방사능 독성등의 특성에 따라서 안전하게 처분하거나 다른 한편으로 이를 유용하게 이용하는 것을 그 목적으로 군분리 연구개발이 진행되고 있다.^[1] 이들 원소들 중에 액티나이드 원소군은 반감기가 긴 장수명핵종들로서 고준위폐액으로 부터 분리해 내어야 할 가장 중요한 핵종군으로서 분리에 관한 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 액티나이드 원소등과 같은 장수명 핵종분리 연구는 용매추출을 사용한 공정이 비교적 많은 연구가 되어 왔는데 특히 DIDPA^{[2][3]}와 HDEHP^[4] 그리고, CMPO 용매들을 사용하여 고준위폐액으로 부터 액티나이드와 란타나이드 원소를 공추출해 내고 다시 액티나이드와 란타나이드를 상호분리시키므로서 순수한 Am, Cm등의 3가 액티나이드를 얻을 수 있는 공정으로 개발되어 왔다. 그러나 최근 80년대 부터 군분리 공정에 관한 본격적 연구개발이 진행되면서 부터 공정이 간단하고, 2차 폐기물 발생량이 적은 침전공정을 통해 장수명핵종들의 분리 연구가 추진되었다.^{[5][6]} 옥살산을 이용한 침전공정개발을 보면 우선 고준위폐액으로부터 액티나이드와 란타나이드가 옥살산 침전으로 같이 분리되고 이를 다시 이온교환이나 용매추출을 통해 TRU핵종을 분리해 내는 공정으로 주로 JRC(Joint Research Centre)-ISPRA/Karlsruhe^{[1][7]}, ORNL등^{[5][8][9]}에서 연구되어 왔고 최근에는 JAERI에서 매우 포괄적으로 연구되고 있다.^{[6][10][11]}

본 연구에서는 옥살산을 이용하여 액티나이드와 란타나이드 침전물의 회수율을 최대화 하면서 폐액 중에 남아 있는 원소들은 침전하지 않도록 하는 침전 조건을 찾는 데 있다. 이러한 연구목적을 토대로 본 연구에서 사용되는 침전 대상 주요 원소로서 액티나이드와 란타나이드가 화학적 성질이 서로 비슷하기 때문에 먼저 Am과 Cm 그리고 란타나이드 전 원소를 사용하지 않고 그 대표원소로서 사용후 핵연료내에서 조성이 가장 높은 Nd이 선정 되었다. 그리고 Nd 침전 실험시 Nd의 침전율 및

침전에 미치는 기타원소의 영향을 조사키 위해 모의용액이 제조되었고 많은 기타원소들을 일시에 사용하면 침전에 영향을 주는 원소를 규명해 내기 어렵기 때문에 모의용액에 원소수를 증가시켜가며 침전에 미치는 영향을 조사하였다. 이와 같은 방법으로 얻어지는 결과로부터 침전조건을 찾고, 이 조건을 기초로 Am의 침전실험을 수행하여 Nd 침전실험 결과와 비교하고 최종적으로 액티나이드와 란타나이드 옥살산 침전의 침전 조건이 제시되었다.

2. 실험

2.1 모의용액 제조 및 분석

본 침전 실험에 사용된 모의용액 성분은 Am을 포함하여 총 10성분으로서 그 화학 조성 및 농도는 Table 1에 나타내었다.^[12] 실험계획상 모든 원소를 다 사용할 수 없고 상당부분은 침전에 영향을 주지 않고 또한 그양이 적게 함유되어 있기 때문에 비교적 농도가 높고 영향을 줄 수 있는 원소들을 각 원소군들의 대표원소로 하여 모의용액으로 선정하였다.

방사성동위원소인 Am²⁴¹은 1mCi(2.891x10²μg)을 함유한 시약병(ample)으로 부터 일정액을 취하여 1M HCl 용액에 묽혀서 4.4x10⁵ dpm(5.83x10⁻²μg)의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

Nd, Fe, Ni, Zr, Mo원소들의 수용액중 농도는 플라즈마발광분석기((Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Model ; Jobin Yvon JY38plus, polychromator, TYOCP)를 사용하여 측정하였고 Ru, Pd은 monochromator형태의 ICP(TY38+)를 사용하여 측정하였다. 그리고 Cs, Sr의 농도측정은 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrometer)로 측정되었다. 여기서 Am²⁴¹은 방사성 동위원소로서 LSC(Liquid Scintillation Counter, Packard-2500TR/AB)를 사용하여 측정하였다.

2.2 실험 방법

모의용액에 함유된 조성성분의 차이에 따른 각 원소의 침전을 변화는 먼저 침전거동의 기준이 되는 Nd만의 침전거동을 조사한 1성분계 모의용액과 여기서 Cs, Sr, Fe, Ni을 함유한 5성분계 모의용액 또 5성분계 모의용액에서 Pd, Ru이 포함된 7성분계 모의용액이 제조되고 다시 여기에 Mo과 Zr이 함유된 9 성분계 모의용액에 대해 수행하였다. 각 모의용액별 구성원소는 아래와 같다.

1성분 : Nd - HNO₃ 용액

5성분 : Nd - Cs, Sr, Fe, Ni - HNO₃ 용액

7성분 : Nd - Cs, Sr, Fe, Ni, Pd, Ru - HNO₃ 용액

9성분 : Nd - Cs, Sr, Fe, Ni, Pd, Ru, Mo, Zr - HNO₃ 용액

Am 침전실험시 반응 용액의 부피는 1ml이고 4.4x10⁵dpm의 방사능을 내는 AmCl₃ stock solution 1 ml[4.4x10³dpm]를 채취하여 침전반응의 Am 초기농도로 설정하였다. 침전반응시 옥살산과 질산농도는 0.5M로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 옥살산과 질산 농도에 따른 모의용액의 침전율

5,7,9성분 모의용액 경우에 옥살산농도와 질산농도에 따른 침전율을 Fig.1과 Fig.2에 나타내었다. 모의용액에서 원소들의 침전거동을 비교해 보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

원소 모의용액	Nd	Cs	Sr	Fe	Ni	Pd	Ru	Mo	Zr
5성분	↑↑↑	-	-	-	-	-	-	-	-
7성분	↑↑↑	-	↑	↑	↑	-	-	-	-
9성분	↑↑↑	↑	↑↑	↑	↑	↑↑	-	-	↑↑↑

옥살산농도에 따른 침전율 증가: ↑ 약간증가
 ↑↑ 비교적 많이증가
 ↑↑↑ 크게증가
 - 영향없음

3.2 단일 원소 용액의 침전

각 원소들의 옥살산 침전이 원소들의 상호작용(흡착, 공침전등)에 의한 것인지 아니면 그 단독으로 침전이 가능한지를 조사키 위해 각 원소 단독용액을 제조하고 옥살산농도를 0.5M로 유지시키고 질산농도를 0M~2M까지 변화시켜며 옥살산 침전 유무를 목적으로 관측하여 Table 2와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이때 사용되는 원소들의 농도는 Table 1에 명시된 농도 기준을 따랐다.

앞서 9성분원소 실험에서 침전이 발생하는 원소들로는 Cs, Sr, Pd, Zr을 들 수 있다. 따라서 이들 원소들간의 옥살산침전 특성을 조사하여 보았다. 이를 위해 이들 원소 중 Sr을 선택하여 Sr과 각 원소와의 이원 용액을 제조하고 다시 옥살산 침전을 수행하였다. Table 3은 그 결과를 나타낸 것이다.

Table 3을 보면, 먼저 Nd, Ni의 침전은 그들 원소 단독으로도 침전이 가능한 원소이므로 침전이 일어남을 볼 수 있다. 그러나 단일성분에 대한 실험에서는 침전이 일어나지 않은 원소들 중 Ru을 제외한 그 밖의 원소들은 질산농도 0M에서 침전이 일어났는데 이것은 아마도 Sr 자체가 질산농도 0M에서 자체 침전이 일어났기 때문에 Sr을 함유한 이들 2원소들의 질산농도 0M에서의 침전은 Sr의 침전으로 간주 할 수 있다. 그런데 Zr의 경우 Zr 단독으로는 질산농도 2M까지 증가되더라도 침전이 가능함을 알 수 있다. 이 사실은 Zr은 앞서 설명된것과 같이 단독으로는 침전치 않으나 Zr과 공침할 수 있는 원소가 존재하면 침전됨을 알 수 있다. 또다른 결과에 의하면 $Sr(NO_3)_2$ 와 $ZrO(NO_3)_2$ 용액을 옥살산으로 침전시켜 얻어진 침전물을 XRD로 분석한 결과 $SrZr(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ 로 확인되었다.^[13] 이런 이유들로 해서 Zr이 함유된 모의용액 9성분에서 Zr이 95% 침전되는 동시에 그 밖의 원소인 Cs, Sr의 침전율은 증가되고 있지 않나 사료된다.

3.3 Am의 침전 거동

앞서에서 Am을 제외한 모의용액들의 침전 연구에서 3가 액티나이드(Am, Cm)와 란타나이드를 대표하는 Nd의 침전율이 99%이상 가능하고 기타 원소들을 가능한 한 용액중에 남겨놓을 수 있는 조건으로 옥살산농도 0.5M, 질산농도 0.5M일때를 최적치를 생각할 수 있지 않나 생각되었다. 따라서

Am을 사용한 실험에서는 이와 같은 실험조건에서 우선 Am의 침전 회수율을 관찰하였다. 다음으로 Am이 여러 원소들이 포함된 용액에서 옥살산에 의해 침전될 때 침전에 미치는 기타원소들의 영향을 살펴보았다. Table 4는 Am 침전실험에 대한 결과를 나타낸 것이다. Am 단독으로는 침전되지 않지만 Nd이 carrier로 사용되었을 경우 Nd oxalate가 침전될 때 동반 침전되는 공침전현상이 일어나는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

10개의 성분원소(Am, Nd, Cs, Sr, Fe, Ni, Pd, Ru, Mo, Zr)를 대상으로 각각의 대표 모의용액이 제조되고 이들 모의 용액에 옥살산을 첨가시켜 침전 실험한 결과는 다음과 같다.

- 1) 각 모의용액으로부터 옥살산 침전시 각 개별 원소들의 침전 거동이 조사되었다.
- 2) 옥살산 침전시 모의용액내 Zr이 함유되어 있으면 Cs, Sr, Pd의 동반침전을 유발시키기 때문에 침전이전 단계에서 Zr은 완전히 제거되어야 한다.
- 3) Zr과 Mo가 제거된 앞의 실험결과와 Am 실험결과를 종합하면 옥살산 농도 0.5M, 질산농도 0.5M일 경우 Am은 100%, Nd은 99% 이상 침전으로 회수 가능하고 기타 원소들은 Sr, Fe이 0~3%, Ni이 4~8% 정도 침전되는 것을 제외하고는 거의 용액에 잔존한다.
- 4) 모의용액에 관계없이 옥살산농도가 증가하면 침전율은 증가하고 질산농도가 증가하면 침전율은 억제되는 경향을 보여주었다.

참고문헌

1. IAEA Technical Reports series No 214, IAEA, VIENNA (1982).
2. M.Kubota, I.Yamaguchi, K.Okada, Y.Morita and H.Nakamura, *JAERI-M83-011* (1983).
3. I.Yamaguchi, M.Kubota, K.Okade, Y.Morita and H.Nakamura, *JAERI-M85-070* (1980).
4. S.Fujime, et. al., *JAERI-M93-211* (1993).
5. J.C.Posey, *ORNL-5687* (1980).
6. H.Miyashio and M.Kubota, *JAERI-M86-0144* (1986).
7. IAEA Technical Reports series No. 137, IAEA, Vienna (1992).
8. D.W.Tedder, J.O.Blomeke, *ORNL/TM-6056* (1977).
9. D.T.Rankin, G.A.Burney, P.K.Smith and R.D.Sission, TR., *Ceramic Bulletin*, 56, 478 (1977).
10. T.Kobayashi, Y.Morita and M.Kubota, *JAERI-M88-026* (1988).
11. T.Kobayashi, K.Shirahashi and M.Kubota, *JAERI-M89-168* (1989).
12. G.A.Burney and J.A.Porter, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 3, 79 (1967).
13. E.H., Kim, et al., in preparation

Table 1 Chemical Composition of the estimated and simulated High-level Liquid Wastes.

Elements	Estimated HLW* (mol/l)	Simulated HLW (mol/l)	Elements	Estimated HLW* (mol/l)	Simulated HLW (mol/l)
Fe	0.038	0.038	Nd	0.0434	0.04
Cr	0.0091	-	La	0.0147	-
Ni	0.006	0.006	Ce	0.033	-
Al	0.0008	-	Pr	0.0137	-
Na	0.076	-	Pm	0.0012	-
Mo	0.069	0.0069	Sm	0.0086	-
Tc	0.015	-	Eu	0.0019	-
Sr	0.0165	0.0165	Gd	0.001	-
Ba	0.0207	-	Y	0.0084	-
Cs	0.0371	0.0371	Am	0.0012	2.28x10 ⁻⁹
Rb	0.0074	-	Cm	0.00025	-
Zr	0.069	0.0034	U	0.0076	-
Ru	0.034	0.0034	Pu	0.00095	-
Rh	0.008	-	H ⁺	2	-
Pd	0.018	0.018	PO ₄	0.0023	-
Ag	0.0009	-	SiO ₃	0.0076	-
Cd	0.0009	-			
Te	0.0068	-			

* Chemical composition was calculation on the assumption that LWR fuel burned up to 28,000MWd/Mt and cooled for 5 years^[6]

Table 2 Precipitation characteristics from each single element by oxalic acid.

Elements	HNO ₃ (M)			
	0.0	0.5	1.0	2.0
Nd	P ^{a)}	P	P	P
Sr	P	P ^{c)}	N	N
Ni	P	P	P	P
Mo	N ^{b)}	N	N	N
Zr	N	N	N	N
Fe	N	N	N	N
Ru	N	N	N	N
Pd	N	N	N	N

a) Precipitation : P, b) Not precipitation : N
c) Very small amount of precipitate

Table 3 Coprecipitation characteristics of Sr with each element

Elements	HNO ₃ (M)			
	0.0	0.5	1.0	2.0
Nd	T ^{a)}	T	T	T
Ni	T	T	T	T
Mo	T	N ^{b)}	N	N
Zr	T	T	T	T
Fe	T	N	N	N
Ru	N ^{c)}	N	N	N
Pd	T	T ^{d)}	T ^{d)}	N

a) Precipitation : P, b) Not precipitation : N
c) Acidity of solution was 8M d) precipitation after waiting time of approximately 1 day

Table 4 Am precipitation in the simulated solution.

Elements	Activity(dpm)	Yield(%)
Am	4×10^3	0
Am-Nd	7	99.998
Am-Nd,Cs,Sr,Fe	4	99.999
Am-Nd,Cs,Sr,Fe,Pd	84	99.979
Am-Nd,Cs,Sr,Fe,Mo,Zr	0	100
Am-Nd,Cs,Sr,Fe,Mo,Zr,Pd	50	99.987

Initial conc. : oxalic acid ; 0.5M
nitric acid ; 0.5M

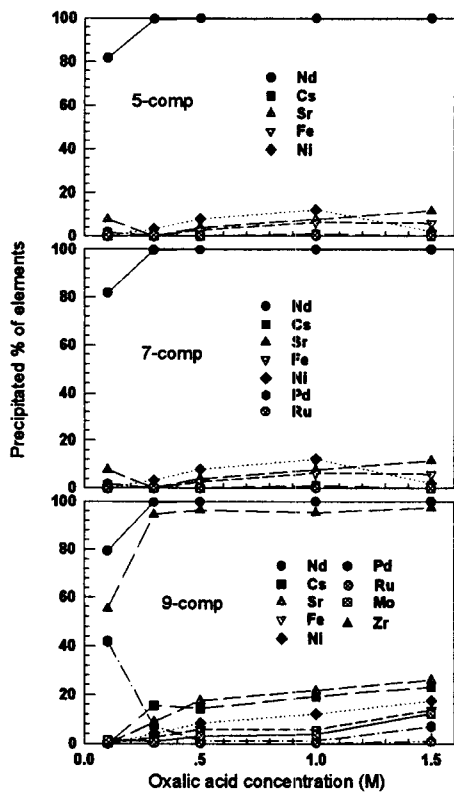


Fig.1 Variation of precipitated % of elements with oxalic acid concentration on oxalate precipitation of each element in the simulated solution at $[\text{HNO}_3]=0.5\text{M}$.

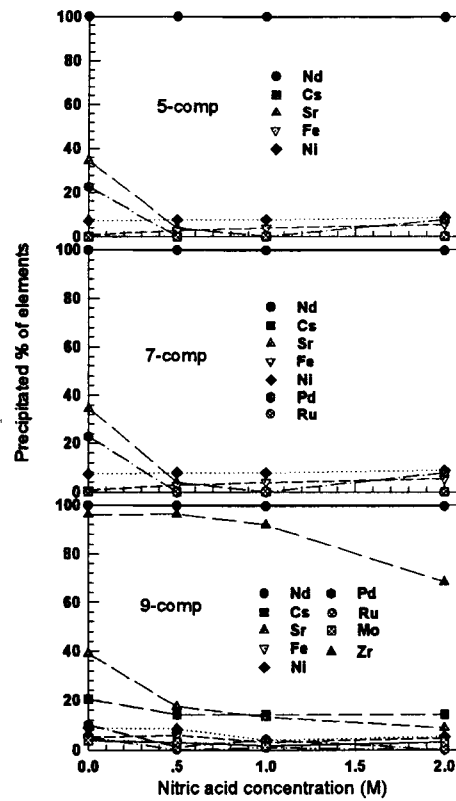


Fig.2 Variation of precipitated % of elements with nitric acid concentration on oxalate precipitation of each element in the simulated solution at $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]=0.5\text{M}$.