

## 모의 방사성용액에서 옥살산에 의한 란타늄족과 MA의 공침전

정동용, 김응호, 김영환, 양한범, 유재형

한국원자력연구소

### 요 약

알칼리 및 알칼리토금속(Cs,Rb,Ba,Sr), 전이금속원소(Zr,Fe,Mo,Ni,Pd,Rh), 란타늄족(La,Y,Nd,Ce,Eu.) 및 MA(Np,Am)등 17개 원소로 구성된 질산매질의 모의 방사성용액에서 옥살산에 의한 란타늄족과 MA(Minor Actinide)의 공침전 연구를 수행하였다. 옥살산농도 0.5M에서 질산농도의 영향과 아스코빅산 첨가에 따른 원소들의 침전율이 조사되었다. 각 원소들의 침전율은 질산농도에 따라 약간 감소하였으나 란타늄족과 MA는 99%이상 공침전되었다. 아스코빅산이 첨가되는 경우 Pd이 금속으로 환원침전되고 Mo,Fe,Ni,Ba의 경우는 침전율이 10~20% 감소하는 것으로 나타났으나 기타원소들에 대해서는 영향이 나타나지 않았다. Pd의 환원침전은 질산농도 1.0M 미만에서 일어났으며, 아스코빅산 농도가 0.01M~0.02M 부근에서 최대로 나타났다. 하이드라진이 아스코빅산과 같이 첨가될 때 Pd의 환원침전을 억제하는 역할을 하였다.

### 1. 서 론

원자력발전을 통해 발생하는 고준위폐액(HLLW)에 함유되어 있는 방사성핵종을 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.<sup>[1]</sup> 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 DIDPA<sup>[2][3]</sup>와 HDEHP<sup>[4]</sup> 그리고, CMPO 용매들을 사용한 용매추출 공정이 비교적 많은 연구가 되어 왔다. 그러나 최근 80년대 부터 군분리 공정에 관한 본격적 연구개발이 진행되면서 옥살산을 이용한 침전공정도 개발되고 있다.<sup>[5][6][7]</sup> 최근에는 환경영향 평가 등에서 그 중요성이 고찰되어 주요 군분리 대상 원소로 부각되고 있는 장수명핵종 원소인 Np을 분리하고자 하는 연구도 활발히 진행되고 있다.<sup>[8][9]</sup> 따라서 최근의 옥살레이트 침전연구는 Am, Cm 등과 함께 Np도 같이 란타나이드와 공침전시키고자 하는 데 관심을 갖고 연구가 진행되고 있기도 하다.<sup>[10][11][12]</sup>

전년도 연구에서는 Am을 포함한 9성분 모의용액을 사용하여 질산농도와 옥살산농도에 따른 각 원소들의 침전특성이 조사된 바 있다.<sup>[13][14]</sup> 이번 연구는 Am은 물론 Np를 포함하는 17개 원소로 구성된 모의용액에서 옥살산침전의 회수율과 아스코빅산 및 하이드라진 첨가에 따른 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1 모의용액 제조 및 분석

17개성분으로 구성된 방사성 모의용액으로 부터 일련의 전처리공정인 TBP 용매추출과 개미산탈질을 거친후 본 실험에 사용하기 위한 모의용액이 준비되었다. 옥살산 침전실험에 사용된 모의용액의 조성은 아래 Table 1과 같으며, 질산농도는 0.2M이었다. 각 실험에서 모의용액의 질산농도는 탈질후 모의용액에 12.1 M의 질산을 첨가하여 농도를 조정한 후 일정한 양의 물을 증발시킴으로써 질산농도와 초기용액에서 각 원소들의 농도를 조정하였다. 옥살산은 1M용액을 제조하여 모액으로 사용하였다. 아스코빅산은 각 농도만큼의 양을 정량하여 모의용액에 고체상태로 첨가하였으며, 하이드라진은 53% 짜리를 사용하였다. 용액중에 함유되어 있는 비방사성원소(Fe,Ni,Ba,Rb,Cs,Sr,Mo,Zr,Rh,Pd,Y,La,Ce,Nd,Eu)들은 플라즈마발광분석기와 원자흡광분석기를 이용하여 분석하였으며, Am<sup>241</sup>, Np<sup>237</sup> 등의 방사성 동위 원소는  $\alpha$ ,  $\gamma$ -radiometric방법에 의해 분석하였다.

### 2.2 실험방법

모든 실험은 20±1.5°C 의 온도에서 수행하였으며, 옥살산 1M 농도의 용액을 모의용액과 같은 부피로 첨가함으로써 침전용액내 최종 옥살산농도는 항상 0.5M이 되도록 하였다. 실험은 크게 4가지 경우에 대하여 수행하였다. 먼저 옥살산침전에서 질산농도 영향을 살펴보기 위하여 탈질 후 모의용액의 질산농도를 변화시키면서 옥살산을 투입하여 침전시켰다. 두번째로 Np의 환원제로서 사용되는 아스코빅산 첨가 및 시간에 따른 영향을 살펴보았다. 세번째로는 고준위폐액에 존재하는 Pd이 환원되는 것으로 알려져 있는 바 아스코빅산과 하이드라진 첨가가 모의용액에 미치는 영향을 조사하였으며, 마지막으로 아스코빅산과 하이드라진 첨가후 생성된 침전물을 제거한 침전여액을 대상으로 옥살산침전 실험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

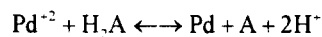
### 3.1 질산농도에 따른 모의용액의 침전율

Fig.1에 질산농도에 따른 17개 각 원소들의 침전율 변화를 구한 결과를 나타내었다. 란탄족원소의 침전율은 질산농도 증가에 따라 약간의 감소를 보이고 있으나 용해도가 다른 란탄족원소에 비해 다소 높은 것으로 알려진 란타넘을 제외한 다른 란탄족원소들의 침전율은 99.5% 이상을 나타내고 있다. 또한 MA의 경우도 질산농도와 관계없이 99.5% 이상의 침전율을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 전이원소들의 침전율을 살펴보면 Zr, Mo, Fe등이 다소 높은 침전율을 보이고 있음을 보여주고 있다. 이는 전년도에

얻어진 결과와 비교하여볼 때 Zr의 경우는 같은 결과를 나타내는 것이나, Mo와Fe의 경우는 다소 높은 결과를 나타내고 있다. 또한 알칼리금속 및 알칼리토금속 원소들의 옥살레이트 공침전율을 살펴보면 Ba과 Sr의 침전율이 다소 높게 나타나고 있는 데, 이는 이들 원소들의 옥살레이트 침전물의 용해도에 따른 것으로 전년도의 연구결과와 일치하는 것이다.

### 3.2 옥살산침전에서의 아스코빅산 영향

아스코빅산 첨가에 따른 옥살산침전에서의 영향을 살펴보기 위하여 각 질산농도에 0.0025M~0.12M 범위의 아스코빅산을 첨가한후 15분 경과후에 옥살산을 첨가하였을 때 시간에 따른 각 원소들의 침전율 변화를 살펴본 결과 란탄족과 악티나이드 원소들의 침전율은 99% 이상으로 아스코빅산으로 인한 영향은 나타나지 않았다. 이는 앞서 질산농도 영향의 결과에서 Np은 산화수 상태에 관계없이 99.5% 이상이 침전된 것과 같은 결과이다. 전이금속원소들중 Zr은 아스코빅산 첨가로 인한 영향은 나타나지 않고있다. 그러나 Fig.2를 보면 Mo의 경우 질산농도 및 아스코빅산 농도에 따라서 10~20%의 침전율 감소를 볼 수 있다. 이러한 현상은 Fe과 Ni 경우에도 관찰할 수 있다. 질산농도에 관계없이 아스코빅산 농도가 0.12M의 경우 약 17%와 10 % 정도의 침전율 감소가 있는 것으로 나타났다. 알칼리 및 알칼리토금속 원소들 중 Rb,Cs,Sr의 경우에는 아스코빅산 첨가로 인한 침전율 변화가 나타나지 않았다. 그러나 Ba의 경우는 0.12M의 아스코빅산 농도에서 10% 정도의 침전율 감소를 보였다. 백금족원소들의 경우 Rh은 아스코빅산 첨가로 인한 침전율 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러나 Pd의 경우를 살펴보면 Fig.3과 같이 아스코빅산 첨가시 옥살산침전에서 큰 침전거동 변화를 볼 수 있다. 질산농도 0.5M 이하인 경우 Pd의 침전율은 99% 이상이였으며, 질산농도 1M인 경우에는 Pd의 침전율이 감소하여 약 12~17% 정도의 침전율을 보였다. Pd의 경우는 위에서 거론된 원소들과는 반대로 침전율이 증가하는 것으로 나타나고 있다. 이는 Pd이 아스코빅산에 의해 금속(Palladium black)으로 아래와 같은 반응식을 따라 환원되기 때문이다.



또한 아스코빅산 농도가 증가함에 따라 Pd의 침전율이 증가하다가 대략적으로 0.01~0.02M 부근에서 최소값을 보이고 있다.

### 3.3 아스코빅산/하이드라진 첨가후 침전여액의 옥살산침전

아스코빅산과 하이드라진을 첨가한후 생기는 침전물을 여과한후 여액에 옥살산을 투입하여 침전시키는 실험을 수행하였다. 실험은 아스코빅산 0.12M과 하이드라진0.05M을 첨가한 후 2시간후 여과를 통해 침전물을 걸러내고 여기에 옥살산을 투입한 후 2시간 후에 옥살산 침전여액을 분석하는 것으로 하였다. Table 2는 아스코빅산과 하이드라진을 동시에 첨가하거나 혹은 아스코빅산만을 첨가한후 침전여액에 대한 결과와 아스코빅산 첨가후의 침전여액에 옥살산을 첨가하는 경우의 실험결과이다. 실험에서 초기 질산농도는 0.5M과 1.0M이 선정되었다.

질산농도 0.5M의 경우를 살펴보면 용액에 하이dra진 이 없이 아스코빅산만을 투입하는 경우(실험번호20) Pd은 96% 정도가 금속으로 침전되고 기타원소들은 거의 침전이 되지 않는 것으로 나타났다. 이는 앞서에서 얻어진 실험결과와 일치하는 것이다. 그러나 하이dra진과 아스코빅산을 동시에 투입하는 경우(실험번호19) Pd은 약10% 정도만이 금속으로 환원된 것을 볼 수 있다. 즉 하이dra진의 첨가로 인하여 Pd의 침전이 억제되고 있다는 것을 뜻하는 것이다. 이 경우 하이dra진의 역할에 대해서는 알려진바 없으며, 추가적인 연구가 수행되어야 할 것이다. 위의 두가지의 침전여액에 옥살산을 첨가하는 경우 각 원소들의 침전율을 살펴보면 앞서의 옥살산 침전에서 얻어진 결과와 일치하였다. 다만 Pd의 경우가 옥살산 첨가로 인하여 추가적인 침전이 일어나는 것을 보이고 있다. 실험 19의 경우 침전여액을 기준으로할 때 약 67%의 Pd이 추가로 침전된 것으로 나타났고 아스코빅산만을 첨가한 후 옥살산 투입의 경우(실험번호20.1)는 침전여액에서 18%의 Pd이 침전된 것이다. 이와 같이 추가적인 침전이 일어나게되는 원인으로는 옥살산 첨가로 인하여 용액의 질산농도가 절반으로 감소하게 됨으로써 용액중에 존재하는 아스코빅산이 잔존하고 있는 Pd을 추가환원시키기 때문으로 생각된다.

질산농도 1.0M의 모의용액에 아스코빅산과 하이dra진을 첨가하는 경우(실험번호21) 환원침전이 거의 일어나지 않았으며 여기에 옥살산을 첨가하는 경우(실험번호21.1)에도 Pd은 침전이 생기지 않았고 다른 원소들은 옥살산만을 첨가한 경우와 일치하는 결과를 나타냈다. 이는 앞서의 질산농도 0.5M에서 얻어진 결과와 약간은 다른 것이다. 그러나 하이dra진 없이 아스코빅산만을 첨가하는 경우(실험번호22)에는 Pd이 약8% 정도 침전이 일어나고 여기에 옥살산을 투입하는 경우 (실험번호 22.1)에는 99% 이상의 Pd이 침전되는 것으로 나타났다. 질산농도 0.5M의 경우에서와 같이 하이dra진이 아스코빅산과 함께 첨가되는 경우 Pd의 환원을 억제하는 쪽으로 작용하고 있다는 것을 알수 있다.

#### 4. 결 론

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

- 1) 란탄족과 MA는 옥살산침전에 의해 99% 이상 공침전되었다.
- 2) 옥살산침전시 아스코빅산의 첨가는 Mo.Fe.Ni.Ba의 공침전율을 감소시키는 작용을 하였다. 그러나 Pd의 환원을 가져와 금속으로 침전시켰다.
- 3) 모의용액의 질산농도가 0.5M 이하인 경우 아스코빅산에 의해 Pd이 90% 이상 선택적으로 환원침전되었다.
- 4) 아스코빅산과 같이 하이dra진이 첨가되는 경우 Pd의 환원침전을 억제시키는 작용을 하였다.

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-M86-014* (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.Kobayachi, K.Shirahashi and M.Kubota. *JAERI-M89-168* (1989).
12. J.H. Yoo, et. al., "장수명핵종 소멸처리 기술개발". Rep. No. *KAERI RR-1322 94* (1994).
13. E.H., Kim, et al., *Korean J. of Chem. Eng.* 12(5) 557 (1995)
14. 정동용 등, *핵기술발표회 논문집(II)*. 한국원자력학회, 793 (1995).

Table 1 Composition of simulated HLLW.

Elements	Conc.(g/l)	Elements	Conc.(g/l)
Fe	1.392	Pd	0.748
Ni	0.249	Y	0.738
Ba	3.42	La	4.32
Rb	0.71	Ce	5.1
Cs	4.86	Nd	7.69
Sr	2.01	Eu	0.172
Mo	0.137	Np	1.7x10 <sup>-4</sup> (Bk/l)
Zr	0.0046	Am	6.2x10 <sup>-4</sup> (Bk/l)
Rh	0.49	[H <sup>+</sup> ]	0.2M

Table 2 Oxalate precipitation after addition of ascorbic acid/hydrazine

Exp. No.	HNO <sub>3</sub> (M)	NH <sub>2</sub> (M)	A.A (M)	Fe (%)	Ni (%)	Ba (%)	Rb (%)	Cs (%)	Sr (%)	Mo (%)	Zr (%)	Rh (%)	Pd (%)	Y (%)	La (%)	Ce (%)	Nd (%)	Eu (%)	Np (%)	Am (%)	OX (M)
19	0.5	0.05	0.12	2.23	1.20	0.00	5.63	3.70	1.00	6.57	4.35	8.16	10.03	0.68	1.62	1.76	3.51	1.74	0.00	1.61	-
19.1	0.25	0.03	0.06	45.92	25.20	15.73	1.49	0.85	9.55	61.72	95.65	6.67	67.31	99.97	99.65	100.0	99.97	99.88	99.86	99.90	0.5
20	0.5	none	0.12	2.01	0.80	-0.59	1.41	0.21	0.00	4.38	0.00	2.04	96.38	0.14	0.93	0.20	3.25	0.58	0.00	0.00	-
20.1	0.25	none	0.06	45.60	24.70	15.04	8.57	3.92	9.45	62.44	95.65	8.33	18.08	99.97	99.65	100.0	99.97	99.88	99.84	99.90	0.5
21	1	0.05	0.12	1.44	2.01	-0.30	1.41	1.44	1.99	5.84	2.17	4.08	2.67	0.41	1.16	0.78	1.69	1.16	5.88	1.61	-
21.1	0.5	0.03	0.06	41.84	19.67	13.02	5.71	6.89	6.60	59.69	95.65	6.38	2.75	99.97	99.60	100.0	99.97	99.88	99.70	99.88	0.5
22	1	none	0.12	0.79	0.40	-1.19	0.00	0.41	0.00	2.19	0.00	0.00	8.29	0.27	0.69	1.57	1.30	0.00	0.00	0.00	-
22.1	0.5	none	0.06	41.78	20.97	13.20	4.23	3.31	9.45	61.04	95.65	14.29	99.71	99.97	99.60	100.0	99.97	99.88	99.69	99.87	0.5

A.A : Ascorbic Acid. OX : Oxalic Acid

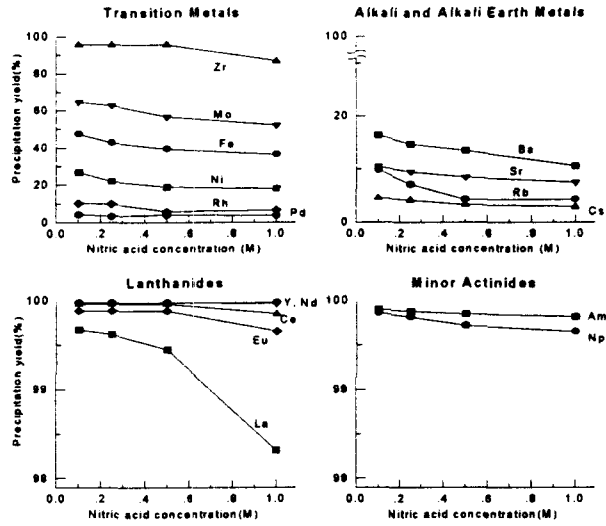


Fig.1 Precipitation yield(%) of elements with nitric acid concentration at  $[H_2C_2O_4]=0.5M$

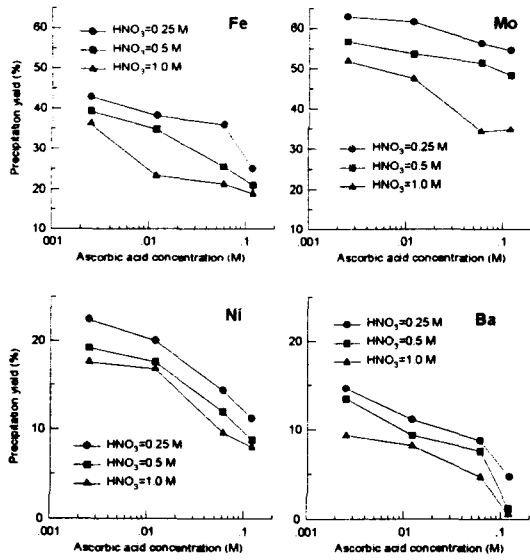


Fig.2 Variation of precipitation yield(%) of Fe,Mo,Ni,Ba with ascorbic acid concentration at  $[H_2C_2O_4]=0.5M$  (reaction time=120 min)

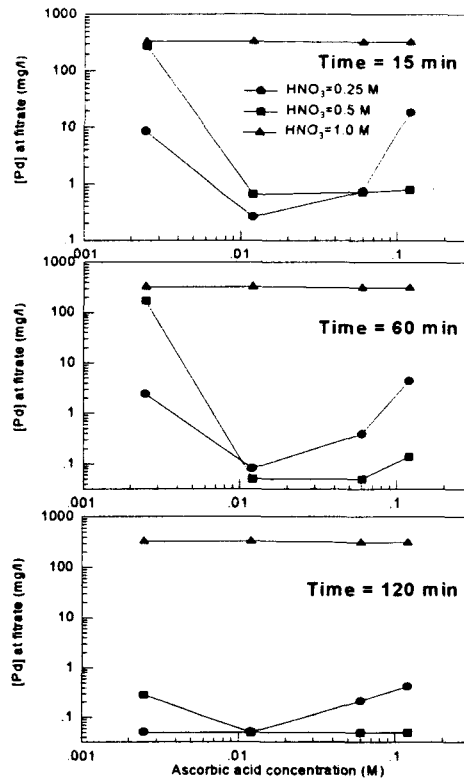


Fig.3 Variation of palladium concentration with ascorbic acid concentration