

'98 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

장수명핵종군 분리공정 평가

이일희, 김광옥, 황두성, 양한범, 임재관, 권선길, 김영환, 정동용, 김응호, 유재형

한국원자력연구소

요 약

군분리공정의 관심대상 핵종인 잔존 U, MA인 Am, Np 및 백금족원소의 장수명핵종인 Tc을 방사성 모의용액으로부터 효과적으로 분리할 수 있었다. 각 단위공정에 주입되는 용액의 농도를 기준으로 하여 볼 때 잔존 U 제거 공정에서 U, Np, 및 Tc의 회수율은 각각 99.1%, 31.9%, 및 99.5% 였다. 개미산 탈질 공정에서는 탈질 용액의 총 산도를 0.4M 이하 까지 감소시켰으며, 부수적으로 후속 용매추출 공정 전반에 걸쳐 문제 핵종으로 작용하는 Zr, Mo, Fe 등을 각각 99.8%, 94.2%, 22.4% 침전 제거시킬 수 있었다. 마지막으로 DEHPA에 의한 MA/RE 상호분리 공정에서는 연속적인 선택적 역추출에 의해 Am 및 Np의 회수율은 각각 99.8% 및 98.2% 정도였고, Am의 경우 7.6%의 Fe 및 81.6%의 Mo가, Np의 경우 5.8%의 Fe이 불순물로서 여전히 존재하고 있다. 한편 RE 생성물에서는 97~99.9%의 RE가 회수 제거되었다.

1. 서 론

군분리 대상 핵종 및 분리율은 군분리 공정이 목적하는 바에 따라 변할 수도 있으나, 통상 국제 방사선 방어위원회의 기준에 따른 MPC 및 ANL에 따라 정해지며, 특히 Am, Cm, Np 등의 MA (minor actinide)와 지하 지층에서의 핵종 이동이 빠른 Tc은 처분시 장기간의 안전성을 유지하기 위하여 우선적으로 분리/제거해야 할 핵종으로 권고되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 군분리의 대상 핵종으로 HLLW(high-level liquid waste)내에 미량 잔존하는 U과 MA군의 Am, Np 및 PGM(platinum group metal)의 장수명 핵종인 Tc을 선정하여, 군분리 연속공정의 개발을 목표로 수행하였다.

2. 실험

가. 군분리 공정흐름도

본 연구팀에 의해 잠정적으로 설정한 군분리 공정 흐름도는 방사성 폐액 내에 미량 존재하고 있는 잔존 U 제거 공정, 개미산에 의한 탈질공정, 산도조정, Np의 산화/환원, 마지막으로 DEHPA에 의한 Am, Np, RE의 선택적 분리공정 등으로 구성하였다.

나. 모의 용액 제조

모의용액은 U과 방사성 동위원소인 Am-241 및 Np-237을 MA의 대표원소로, La, Eu, Ce, Nd 및

Y을 RE(rare earth elements)의 대표원소로, Pd, Rh 및 Tc-99를 PGM의 대표원소로, 그리고 Cs, Sr, Ba, Fe, Ni, Mo, Zr 및 Rb을 기타 FP의 대표원소로 선정하여, 총 19개 성분 원소로 구성하였다. 다. 화학분석

방사성물질인 Am-241, Np-237 및 Tc-99의 농도는 multi-channel analyzer에 의해, 비방사성 물질인 U, Ba, Sr, Eu, La, Zr, Ce, Nd 및 Y의 농도는 ICP에 의해, 그리고 기타 Cs, Rb, Fe, Ni, Pd, Mo 및 Rh의 농도는 A.A를 이용하여 분석하였으며, 질산 및 개미산의 농도분석은 자동 적정 분석기로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

가. TBP에 의한 잔존 U 제거

Fig.1에는 혼합정치조(mixer settler: MS) MS-1에서 유기상으로 추출된 각 원소의 추출율이 나타나 있다. Am 및 RE는 0.9% 미만이 추출되고, 모두가 추잔상에 존재하고 있음을 알 수 있다. 산화가 상태가 3가인 Am과 RE가 함께 추출되지 않은 것은 이들 원소의 유사한 화학적 성질 및 TBP에 대한 3가 금속이온의 분배계수 값이 0.01 이하로 매우 작은데 기인한다. 반면에 질산용액에서는 주로 U(VI)로 존재하는 U의 경우 약 99.2%가 추출되었다. 그리고 Np 경우 약 32.1% 정도가 U과 공추출되었는데, 이는 2M 질산용액에 존재하고 있는 Np(IV) 및 Np(VI)가 추출된데 기인한다. 이는 2M의 질산용액에서 Np(V)의 함유비가 약 70~80% 임을 고려할 때 유사한 결과이다. 한편 Tc은 질산매질에서 Tc(VII)로 존재하며, 분배계수가 약 0.33 임을 고려할 때 일부분만이 추출될 것으로 추측하였는데 약 99.9%의 Tc이 U과 같이 공추출되었다. 이는 Tc이 Zr(IV) 또는 U(VI)와 착물을 형성하여 추출된 데 기인하는 것 같다. 기타 원소들이 약 1~4% 범위에서 U과 같이 공추출되었으나, 별 영향을 끼치지 못하는 미미한 수준이다. 다만 Zr 경우 단일성분계에서도 약 8.3%의 추출율을 보이고 있고 또한 Tc과 착물을 이루어 유기상으로 추출되었음에도 불구하고 거의 모두가 추잔상에 존재하고 있다. 이는 아마도 Zr과 Tc이 추출단계에서 U(VI)보다 Zr(IV)에 강력하게 착물을 일단 형성한 후, 다시 U과 치환되어 수용상으로 역추출된데 기인하는 것 같다.

Fig.2는 MS-2의 U 생성물쪽으로 역추출된 각 원소의 역추출율로서, Pd과 Mo를 제외하고는 모두 99.4% 이상이 수용상으로 역추출 되었음을 알 수 있다. 이는 0.01M 질산용액에서 각 원소의 분배계수 값이 매우 작은데 기인한다. Pd과 Mo의 경우 분배계수가 0.001임을 고려할 때 거의 모두가 역추출되어야 하는데 각각 68.4%, 76.9% 만이 역추출된 것은 분석 시 오차에 기인된 것 같다.

나. 개미산 탈질

Fig.3은 탈질온도 90°C, [HCOOH]/[HNO₃]=1.5에서 탈질시간 변화에 따른 탈질용액 내 질산 및 개미산의 농도 변화를 나타내었다. 탈질반응은 처음 30분 동안에 빠르게 진행되어 산도가 급격히 감소하며, 약 2.5 시간이 경과된 후에는 거의 일정하여 탈질이 거의 종료됨을 알 수 있다.

Fig.4는 탈질온도 90°C, 탈질시간 2.5hr, [HCOOH]/[HNO₃]=1.5에서 각 원소의 침전을 변화를 나타내었다. Zr의 경우 99.8% 이상이 침전되어 거의 완전히 제거할 수 있음을 알 수 있다. 반면 Mo는 약 94.2%가 침전되었는데 99% 이상 완전히 침전 제거되지 못한 것은 전 연구에서 규명한 데로 공존하고 있는 PGM 원소의 영향에 기인하는 것 같다. Am, Np, Eu, La, Ce, Nd, Y 등은 약 0.6% 이

하로서 거의 침전이 되지 않아 본 탈질공정의 주요 조건인 MA 및 RE 원소가 공침전되지 않아야 하는 조건을 만족시키고 있다. PGM 원소인 Tc, Pd, Rh을 고찰하면 Tc의 경우는 잔존 U 제거 공정에서 완전히 제거되며, Pd 및 Rh의 경우 각각 3.0%, 1.8%가 침전되었다. 이는 질산 농도의 변화에 따라, 특히 저산도 영역에서 다양한 화학종 형태로 존재하는 화학적 특성에 기인하는 것 같다. 그리고 후속 용매추출 공정에서 제3상 형성을 일으키는 원소인 Fe가 약 22.4% 정도 침전되었는데, 이는 탈질이 진행되면서 즉, 저산도의 질산용액으로 변하면서 Fe가 Fe(III)에서 Fe(II)로 환원되어 침전된 데 기인한다. 기타 Cs, Sr, Ba, Rb 및 Ni 등의 침전율은 약 2% 미만으로 미미한 수준이다. DEHPA에 의한 MA/RE 상호분리

Fig.5에는 MS-3에서 유기상으로 추출된 각 원소의 공추출율을 나타내었다. Am과 Np의 추출율은 각각 99.9% 및 99.6%로서 모든 Am 및 Np이 유기상으로 추출되었음을 알 수 있다. 또한 RE원소들도 약 99% 이상이 추출되었는데 이는 DEHPA에 대한 유사한 추출성에 기인한다. 그리고 Np의 높은 추출성은 1M H₂O₂에 의한 Np의 산화가 상태가 Np(V)에서 Np(IV)로 환원된 데 기인된다. 저산도 영역에서는 DEHPA 의한 Zr, Mo 및 Fe의 분배계수가 매우 높기 때문에, 99% 이상의 Zr 및 Fe와 98.2%의 Mo가 유기상으로 공추출되고 있으며, 기타 Ba, Sr, Ni, Cs, Rh, Pd 및 Rb 등이 약 1~4% 범위에서 공추출되었으나 미미한 수준이다.

Fig.6은 MS-4에서 Am 생성물 쪽으로 역추출된 각 원소의 역추출율을 나타내었다. 99% 이상의 Am이 역추출되었으며 Np은 단지 0.36% 정도였다. 그리고 이 단계에서 0.01~2.7%의 RE, 7.6%의 Fe, 81.6%의 Mo 및 0.05~1.7%의 Ba, Ni, Sr, Cs, Rh, Pd 및 Rb가 Am과 함께 역추출 되었으며, 특히 Eu의 경우는 약 2.7%가 함께 역추출 되었는데, 이는 Am과 Eu의 DTPA에 대한 안정도 상수 값의 차이가 크지 않는데 기인한다. 한편 Mo의 경우는 Np의 산화가 상태를 조절하기 위하여 첨가한 H₂O₂에 의해 Mo가 다른 추출성을 가진 화학종으로 변화된데 기인하는 것 같다.

Fig.7은 MS-5에서 RE 생성물쪽으로 역추출된 각 원소의 역추출율을 나타내었다. 97~99.9%의 RE와 0.14%의 Np이 역추출되었으며, 0.4% 이하의 Np, Ba, Ni, Sr, Cs, Rh, Pd 및 Rb가 같이 역추출되었다. 이의 결과로부터 RE의 역추출은 별 문제가 없음을 확인할 수 있다.

Fig.8은 MS-6에서 Np생성물 쪽으로 역추출된 각 원소의 역추출율을 나타내었다. 98% 이상의 Np이 5.8%의 Fe와 0.08% 이하의 기타 핵분열생성물과 함께 수용상으로 역추출되었다. 이는 H₂O₂의 존재하에서 DEHPA에 의해 추출된 Np의 산화가 상태가 Np(IV)로 환원하여 유기상에 존재하며, 이는 H₂C₂O₄에 의해 역추출될 수 있음을 보여주는 것이다.

이상의 결과로부터 잔존 U 제거 공정에 공급되는 초기 주입용액의 농도를 100으로 기준하여 각 단위공정에 분포되어 있는 각 원소의 분포비를 Table 2에 나타내었다. 장수명 핵종인 U, Am, Np, Tc을 중심으로 고찰하여 보면 U과 Tc은 U 생성물에, Am은 Am 생성물에 거의 모두 분포되어 있으며, Np의 경우는 U과 Np 생성물에 각각 나누어 분포되어 있다. 이로서 각 단위공정을 조합하여 설정한 본 공정의 타당성을 확인할 수 있다. 다만 Am 생성물에서의 정제공정 추가, Np의 일괄 처리, 그리고 Fe의 경우 마지막 까지 유기상에 상당량(약 67.2%)이 그대로 존재하고 있으므로 유기 폐액의 발생량 감소 측면에서 이의 재순환을 위한 용매재생 공정 등에 대한 연구가 요구된다.

4. 결 론

군분리 공정의 관심 대상 핵종인 잔존 U, MA인 Am, Np 및 백금족원소의 장수명핵종인 Tc를 방사성 모의용액으로부터 효과적으로 분리할 수 있었다. 각 단위공정에 주입되는 용액의 농도를 기준으로 하여 볼 때 잔존 U 제거 공정에서 U, Np, 및 Tc의 회수율은 각각 99.1%, 31.9%, 및 99.5%였다. 개미산 탈질공정에서는 탈질용액의 총 산도를 0.4M 이하 까지 감소시켰으며, 부수적으로 후속 용매추출 공정 전반에 걸쳐 문제핵종으로 작용하는 Zr, Mo, Fe을 각각 99.8%, 94.2%, 22.4%를 침전 제거시킬 수 있었다. 마지막으로 DEHPA에 의한 MA/RE 상호분리 공정에서는 연속적인 선택적 역추출에 의해 Am 및 Np의 회수율은 각각 99.8% 및 98.2% 정도였고, Am의 경우 7.6%의 Fe 및 81.6%의 Mo가, Np의 경우 5.8%의 Fe이 불순물로서 여전히 존재하고 있다. 한편 RE 생성물에서는 97~99.9%의 RE가 회수 제거되었다.

참고 문헌

1. Z. Kolarik, and U. Mullich, Global 1995, Versailles, France, 1, 564,(1995).
2. C. Madic, P. Blanc, L. Berthon, et al., RECOD '94, London, U.K., (1994).
3. Y. Morita, I. Yamaguchi, Y. Kondo, K. Shirahashi, et al., IAEA-TECDOC-783, (1995)
4. K. Kubota, Y. Morita and M. Kubota, JAERI-M 88-028, (1988).
5. K.W.Kim, E.H.Lee, Y.J.Shin, J.H.Yoo, and H.S.Park, 공업화학, 6(1), 102(1995).
6. K.W.Kim, E.H.Lee, Y.J.Shin, J.H.Yoo, and H.S.Park, Sep. Sci. & Tech., 30(17), 3351(1995).
7. Z. Kolarik and P. Dressler, Solvent Extr. and Ion Exch., 7, 625(1989).
8. T. N. Jassim, J. O. Liljenzin, and G. Persson, Solvent Extr. Ion Exch., 2, 405(1984).
9. E.H.Lee, D.S.Hwang, K.W.Kim, Y.J.Shin, and J.H.Yoo, 공업화학, 6(3), 404(1995).
10. Y. Kondo and M. Kubota, J. Nucl. Sci. & Tech., 29, 140(1992).
11. E.H.Lee, H.B.Yang, J.K.Lim, K.W.Kim, and J.H.Yoo, J. of I & E C., 3(1), 39(1997).
12. H.B.Yang, E.H.Lee, J.K.Lim, J.H.Yoo, and H.S.Park, 공업화학, 7(1), 153(1996).

Table 1. The distribution ratios of various elements

(unit : %)

Element	Removal of residual U with TBP		Denitration with formic acid	Mutual separation of MA and RE with DEHPA				
	U product	Org. phase	Precipitate	Raffinate	Am product	RE product	Np Product	Org. phase
Am	0.1	-	-	-	99.7	-	-	0.1
Np	31.9	0.2	-	0.2	0.2	0.1	66.6	0.7
U	99.1	0.1	-	-	-	-	-	0.8
Eu	0.9	-	0.5	0.1	2.6	95.8	0.1	-
La	0.3	-	0.5	-	-	98.0	-	1.1
Ce	0.4	-	0.3	-	0.1	99.2	-	-
Nd	0.1	-	-	-	-	99.8	-	0.1
Y	0.6	-	0.5	-	0.3	98.5	-	-
Tc	99.5	0.4	-	-	-	-	-	0.1
Pd	2.6	1.2	2.8	90.6	0.5	0.3	-	2.0
Rh	0.2	-	1.7	94.6	0.6	0.3	-	2.6
Cs	0.1	-	0.2	97.8	-	0.1	-	1.8
Sr	0.1	-	0.5	97.2	0.2	0.1	-	1.9
Ba	0.1	-	0.3	98.5	0.1	-	-	1.0
Rb	0.2	-	1.7	97.5	0.4	0.2	-	-
Fe	0.1	-	22.3	-	5.9	-	4.5	67.2
Ni	0.2	-	1.5	95.9	1.7	0.4	-	0.3
Mo	1.0	0.2	93.1	0.1	4.7	-	-	0.9
Zr	0.8	-	99.0	-	-	-	-	0.2

: These values were based on the assumption that concentration of the initial feed solution was 100.

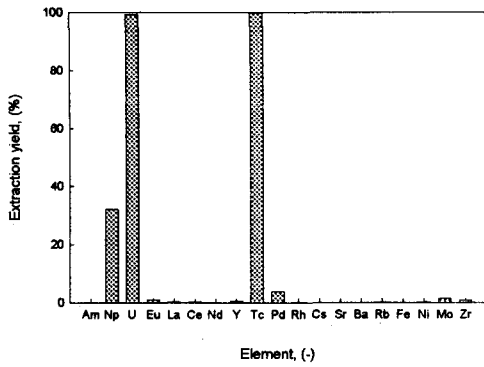


Fig.1. Extraction yields of each element in the MS-1 to extract the residual Uranium at steady state.

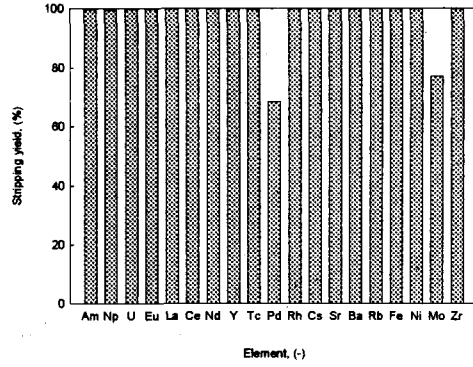


Fig.2. Stripping yields of each element in the MS-2 to strip the residual Uranium at steady state.

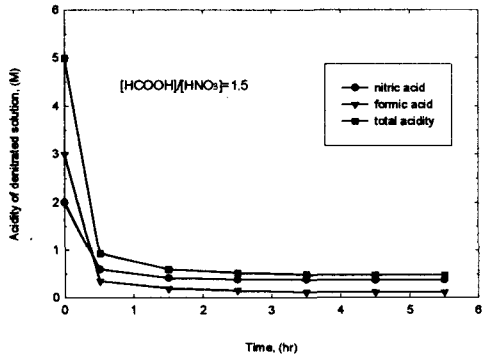


Fig.3. Effect of denitration time on the concentration of total acid, nitric acid, and formic acid in the denitrated solution.

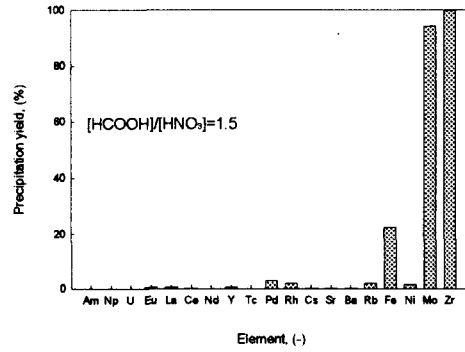


Fig.4. Precipitation yields of each element in the denitrated solution at denitration time of 2.5 hr.

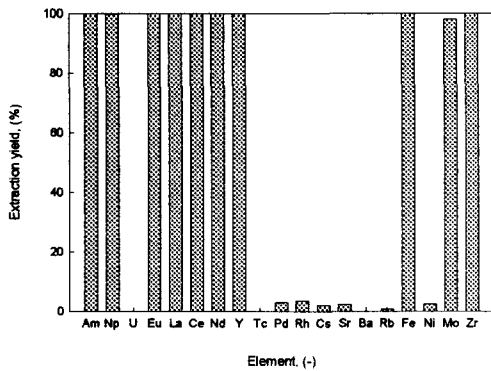


Fig.5. Extraction yields of each element in the MS-3 to coextract the MA and RE at steady state.

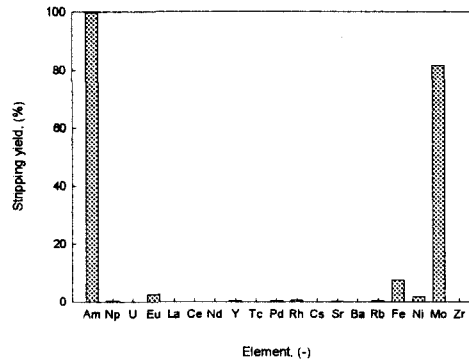


Fig.6. Stripping yields of each element in the MS-4 to strip the Am at steady state.

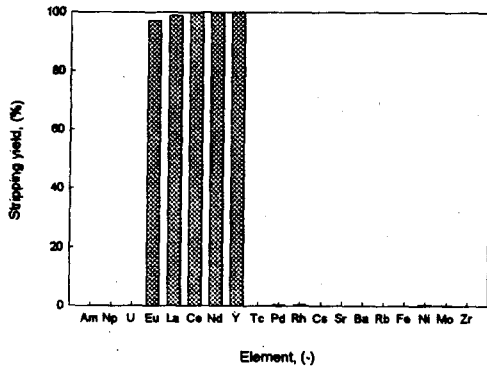


Fig.7. Stripping yields of each element in the MS-5 to strip the RE at steady state.

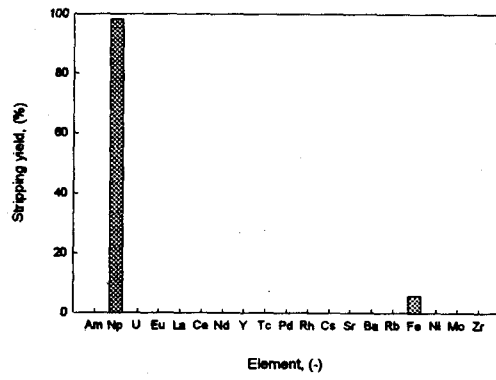


Fig.8. Stripping yields of each element in the MS-6 to strip the Np at steady state.