

탄산염 용액계에서 핵분열생성원소의 혼합산화물 용해

양한범*, 임재관, 정동용, 이일희, 김광욱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150 번지

nhbyang@kaeri.re.kr

1. 서론

핵확산 저항성을 유지하면서 사용후핵연료(SF)의 효율적인 관리 및 재활용할 수 있는 원자력 에너지의 안정적 공급시스템을 구축과 연관된 분리공정 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 고준위 방사성폐기물을 탄산염 용액에서 산화용해-침전 분리기술 연구에 대한 관심이 고조되고 있다. PWR 사용후 핵연료중에 함유되어 있는 원소와 함량을 ORIGEN 코드로 계산한 자료에 의하면, 악티나이드 원소(U, Np, Pu, Am)와 핵분열생성물(FP)로 구성되면, FP는 알카리 금속(Cs, Rb), 알카리 토금속(Sr, Ba), 란탄족 원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm), 전이원소 (Y, Ru, Rh, Pd, Zr, Mo, Re, Nb)로 이루어져 있다. 사용후핵연료에 함유되어 있는 핵분열생성물 원소중 중요한 원소로는 Zr, Mo, Y, Te, Tc, Cs, Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Ru, Ba, Sr, 및 Pd 등이 들어있다. 이들 핵분열 생성물 원소의 SF에서의 존재 형태는 다음과 같다. Zr, Te, Cs, Ba, 및 Sr은 핵연료에 용해된 산화물 형태와 산화물 침전의 세라믹 (oxide precipitate-ceramic) 형태의 혼합상태로 존재하며, Mo 은 산화물 침전의 세라믹형태와 금속침전물의 합금 (metallic precipitate -alloys) 형태의 혼합상태로, Ce, Gd, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, La 및 Y는 핵연료에 용해된 산화물 형태로, 그리고 Ru, Pd 및 Tc는 금속침전물의 합금 형태로 존재한다. 본 연구팀에서는 탄산염계에서 우라늄의 선택적 용해 침출 및 침전에 의한 SF로부터 우라늄만의 고순도 회수 연구에 대상으로 탄산염에서 우라늄 및 FP의 산화용해 현상, 우라늄과 FP의 분리, 우라늄의 고순도 침전 결정화 연구를 수행하고 있다. 탄산염 용액계에서 사용후핵연료를 용해시킬 때 동반 용해 가능성이 있는 핵분열생성물 원소에 대한 용해도 기초실험을 수행하고 있다. 본 연구에서는 핵분열생성물 원소의 혼합산화물을 대상으로 탄산염 용액계에서 용해 특성을 실험하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 우라늄과 핵분열생성 원소인 알카리 금속, 알카리 토금속, 란탄족 원소, 전이원소의 산화물을 사용하여 단일성분 및 다성분(15성분)계 혼합산화물을 대상으로 탄산염 용액계에서 용해 특성을 실험하였다. 우라늄 산화물은 $UO_{2.18}$ 분말이며, 평균 입자크기가 $5.4\mu m$ 인 분말 우라늄을 사용하였다. 핵분열생성 원소의 산화물 (Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Y, Mo, Pd, Ru, Zr, B, Sr, Te)은 시약급 시약을 사용하였으며, 산화물 시약이 없는 Cs과 비방사성 물질이 없는 Tc는 Cs_2CO_3 과 Tc 대응 Re_2O_7 을 단일 성분계 실험에 사용하였다. 그리고 단일성분계 Mo 용해실험에서는 3가지 형태의 MoO_2 , MoO_3 , 및 Mo를 대상으로 실험하였으며, U 포함 다성분계 혼합 산화물 (15 성분) 실험에서는 MoO_2 를 사용하였다. 탄산염 용액은 시약급 Na_2CO_3 과 $NaHCO_3$ 를 사용하여 만들었으며, Na_2CO_3 와 $NaHCO_3$ 혼합용액의 pH 조절은 $8 < pH < 12$ 용액은 Henderson-Hasselbalch 식으로부터 $0.5M Na_2CO_3$ 와 $0.5M NaHCO_3$ 용액의 혼합비를 계산하여 원하는 pH의 용액을 만든 후 pH 미터로 측정하여 사용하였다. 그리고 $pH > 12$ 이상의 Na_2CO_3 용액은 $5M NaOH$ 를 사용하여 용액의 pH를 조정 후 pH 미터로 측정하여 사용하였다. 용해 실험조건은 SF중 우라늄만을 선택적으로 용해 침출하기 위한 화학적 산화 용해조건에 맞추어 수행하였다. 용해실험은 항은 진탕기로 $25^\circ C$ 에서 48시간 용해한 다음 고액분리가 되도록 방치한 후 상등액 일부를 $0.22\mu m$ syringe filter로 여과한 용액중 1mL를 $4M HNO_3$ 용액 1mL와 혼합하여 온도변화에 의한 분석 시료의 용해도 변화를 방지시킨 후 ICP로 금속농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

0.5M Na₂CO₃ 용액에서 몇 가지 산화제를 선정하여 핵분열생성물원소의 용해도에 미치는 산화제 종류의 영향을 실험한 결과, 산화제가 없는 경우보다 산화제가 공존할 때 핵분열생성물원소의 용해도는 증가하였다. 산화제 중에서는 Na₂S₂O₈과 NaOCl 보다는 H₂O₂ 산화제를 사용한 경우에 핵분열생성물원소의 용해도는 더 크게 나타났다. Na₂CO₃ 용액과 H₂O₂ 산화제를 사용한 용액계에서 pH 영향을 조사한 결과, Mo의 용해도는 pH가 13 이상이 영역에서 급격히 증가하였다. 우라늄과 다성분계 핵분열생성 원소(15 성분)의 혼합 산화물의 용해도에 미치는 Na₂CO₃ 농도 영향, pH의 영향, H₂O₂ 농도 영향에 대하여 실험하였다. 다성분계 핵분열생성물(15 성분)의 실험결과 Mo와 Te 원소의 용해도만 크게 나타났으며 Y를 비롯한 3개의 란탄족원소와 나머지 전이원소는 용해도가 매우 작았다. 단일성분의 Mo에 대한 실험결과와 U과 다성분계 혼합산화물 대상 Mo 용해도를 비교해 보면 다성분계 핵분열생성원소(15 성분)의 혼합 산화물에서의 Mo 용해도는 큰 폭으로 감소하였다. 15성분의 다성분계 핵분열생성물 원소중 용해도가 큰 원소인 Mo와 Te 그리고 난용성 원소의 대표 원소로 Y에 대한 실험 결과를 도시하였다(그림 1, 2, 3). 다성분계 혼합 산화물의 용해도에 대한 Na₂CO₃ 농도영향은 Na₂CO₃의 농도가 증가할수록 Mo 및 Te 용해도는 일반적으로 증가하였으나, Y 및 기타 원소의 용해도는 매우 작았다(그림 1). 그리고 다성분계 핵분열생성물 원소의 혼합산화물을 0.5M Na₂CO₃ 동일한 농도에서 H₂O₂ 농도를 증가시킨 경우, H₂O₂ 농도가 증가함에 따라서 Mo 용해도는 감소하였다(그림 2). 0.5M (Na₂CO₃ + NaHCO₃) 혼합용액에 대하여 Mo 및 Te 용해도는 용액의 pH가 증가할수록 Mo, Te 용해도는 증가하는 경향을 나타내었다(그림 3). 다성분계 혼합 산화물의 용해도에 미치는 H₂O₂ 농도의 영향에 대해서는 다성분계 혼합 산화물중에서 UO₂를 먼저 산화 용해시키고, 그로인해 발생하는 Na₂CO₃ 농도, pH 및 기타 변화되는 현상이 Mo 용해도에 미치는 영향에 대한 추가적인 실험이 요구된다.

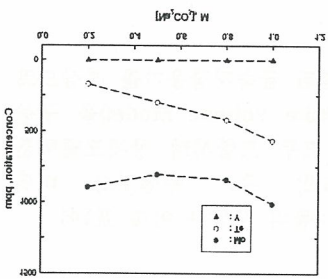


그림 1. 혼합산화물의 용해도에 대한 Na₂CO₃ 농도 영향

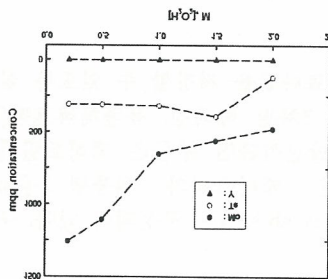


그림 2. 혼합산화물의 용해도에 대한 H₂O₂ 농도 영향

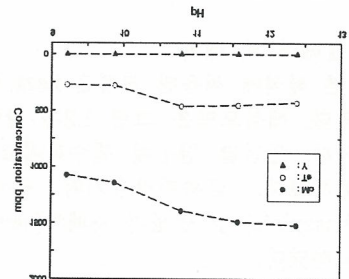


그림 3. 혼합산화물의 용해도에 대한 pH 영향

3. 결론

본 연구에서는 우라늄과 핵분열생성 원소인 알카리 금속, 알카리 토금속, 란탄족 원소, 전이원소의 산화물을 사용하여 단일성분 및 다성분(15성분)계 혼합산화물을 대상으로 탄산염 용액계에서 용해 특성을 실험하였다. 우라늄과 핵분열 원소의 혼합 산화물의 용해도에 미치는 Na₂CO₃ 농도 영향, H₂O₂ 농도 영향 및 pH 영향에 대하여 실험 하여 그림 1, 2, 및 3과 같은 결과를 얻었다. 본 실험에서 확인된 결과는 탄산염 용액계에서 대부분의 란탄족원소 산화물과 전이원소 산화물은 난용성이었으며, 용해되는 핵분열생성 원소는 Mo, Te, Cs, Re (Tc 대응)이었으며, 농도측면에서 보면 우라늄에 비하여 상대적으로 매우 낮은 농도였다. 향후 Mo의 핵연료를 대상으로 용해도 실험을 계획중이다.