

탄산염 용액계에서 TRU, RE, TE의 산화용해 특성

양한범, 임재관, 정동용, 이일희, 김광욱
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150
nhbyang2@kaeri.re.kr

1. 서론

최근의 사용후 핵연료의 효율적인 관리와 재활용을 통한 원자력 에너지의 안정적 공급시스템을 구축과 연관된 분리공정연구 동향을 보면 알카리 탄산염 용액계의 산화-침전 분리 기술을 사용하여 사용후 핵연료를 대상으로 탄산염 용액계에서 우라늄의 선택적 용해침출 및 침전에 의한 우라늄의 분리회수 연구를 위하여 탄산염에서 TRU, RE 및 TE의 산화용해 현상, 우라늄과 TRU, RE 및 TE의 분리, 우라늄의 침전 결정화 연구가 수행되고 있다. PWR 사용후 핵연료중에 함유되어 있는 원소와 함량을 ORIGEN 코드로 계산한 자료에 의하면, TRU 원소와 RE 및 TE 원소로 구성되어 있다. 주요 TRU 원소는 Np, Pu, Am 이고, 주요 RE 원소는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm 그리고 주요 TE 원소는 알카리 금속(Cs, Rb), 알카리 토금속(Sr, Ba), 백금족원소(Ru, Rh, Pd) 및 기타 원소(Zr, Mo, Tc, Te)로 이루어져 있다. 본 연구팀에서는 탄산염계에서 우라늄의 선택적 용해침출 및 침전에 의한 사용후 핵연료로부터 우라늄의 회수연구를 위하여 탄산염에서 우라늄 및 FP의 산화용해 현상, 우라늄과 FP의 분리, 우라늄의 고순도 침전 결정화 연구를 수행하고 있다. 1단계로 사용후 핵연료중 탄산염 용액계에서 우라늄만을 선택적으로 용해시킬 때 동반 용해 가능성이 있는 TRU 원소와 RE 및 TE 원소에 대한 탄산염 용액계에서 용해도 실험이 중요하다.

본 연구에서는 TRU, RE 및 TE 원소에 대한 탄산염 용액에서 용해도 실험을 위하여 사용후 핵연료(초기농축도 3.2%, 연소도 33 GWd/tU, 냉각기간 10년)를 기준으로 TRU, RE 및 TE 원소중 주요한 15 원소(Mo, Tc(Re), Nb, Y, Sb, Sm, Eu, Sr, Ce, La, Zr, Ru, Ba, Nd, Np)를 대상으로 탄산염용액에서 산화용해 특성을 실험하였다.

2. 실험 및 결과

실험에 사용한 14 원소의 선정은 사용후 핵연료 (PWR, 초기농축도 3.2%, 연소도 33 GWd/tU, 냉각기간 10년)중 Origen 코드 계산에 의한 함량이 큰 원소를 선정하였으며, 화합물 형태의 선정은 사용후 핵연료(PWR)에서의 존재형태가 Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu는 oxide 형태 (oxides dissolved in the fuel), Sr, Ba, Zr, Nb, Te는 oxide 형태(oxides dissolved in the fuel와 oxides precipitates(ceramic)), Tc(Re), Ru, Sb는 alloy 형태(metallic precipitates) 그리고 Mo는 oxide/alloy 형태(oxides dissolved in the fuel와 metallic precipitates)로 존재하므로 이에 적합한 형태의 원소를 선정하여 실험하였다. 탄산염 용액은 시약급 Na_2CO_3 와 NaHCO_3 를 사용하였다. pH < 12 이하의 탄산염 용액은 Na_2CO_3 와 NaHCO_3 혼합용액의 pH조절은 Henderson-Hasselbalch 식을 이용 바탕으로 1M [Na_2CO_3]와 1M [NaHCO_3] 용액의 혼합비를 계산하여 원하는 pH의 용액을 만든 후 pH 미터로 측정하여 사용하였다. 그리고 pH >12 이상의 탄산염 용액의 pH 조절은 5M NaOH로 pH 조정 후 사용하였다. 용해실험은 실험조건에 따라 탄산염 용액과 대상 원소를 를 사용하여 제조한 시험체료를 향한 진탕기를 사용하여 48시간 용해한 다음 고액분리가 되도록 일정시간 방치한 후 상등액중 일부를 취하여 0.22 μm syringe filter로 여과한 용액중 1mL를 취하여 4M HNO_3 용액 1mL와 혼합한 후 비방사성 원소는 ICP로 농도분석 하고, 방사성원소인 Np는 LSC로 분석하였다.

실험대상 원소의 탄산염용액에서 용해실험은 사용후 핵연료중 우라늄만을 선택적으로 용해 침출하기 위한 화학적 산화 실험조건을 기준으로 한 화학적 산화제를 사용한 산화용해 조건하에서 수행하였다. 산화제 영향에 대한 실험은 탄산염 용액에서 4가지 산화제를 선정하여 각각의 원소에 대한 용해도를 측정하였다. 4가지 산화제에 대한 대표적인 실험결과로 TeO_2 의 용해도를 보면, No oxidant <

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 < \text{NaOCl} < \text{H}_2\text{O}_2$ 순서로 TeO_2 의 용해도는 증가하였으며, Mo(VI)는 용해도가 증가되면 다른 형태의 침전을 형성하여 용해도가 변화되는 것으로 되는 것으로 판단되어 산화제 영향에 대한 정확한 실험결과를 얻는데 어려움이 있었다 (Fig. 1). 그리고 용액의 탄산염 농도, pH, 산화제 농도, 원소의 산화상태에 영향 등에 대한 실험변수에 대하여 실험하였다. 마지막으로 우라늄 및 다성분 RE 및 TE가 공존하는 모의핵연료 조성과 유사한 실험조건에서 공존 우라늄 및 다성분 RE 및 TE 각 원소의 용해도에 미치는 영향에 대한 실험결과, 각 원소의 단일 성분계에 대한 실험결과에 대비하여 다성분계의 모의핵연료 조성과 유사한 실험조건에서 각 원소의 용해도는 현저히 감소하였다.

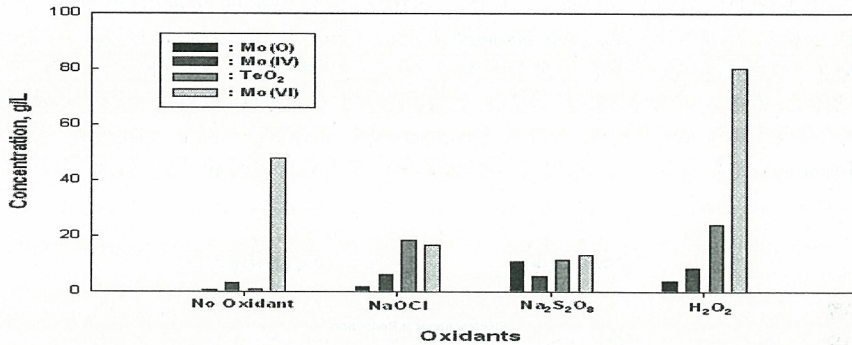


Fig. 1. High Solubility Elements in 0.5M Na_2CO_3 - 0.5M oxidants System (at 25°C).

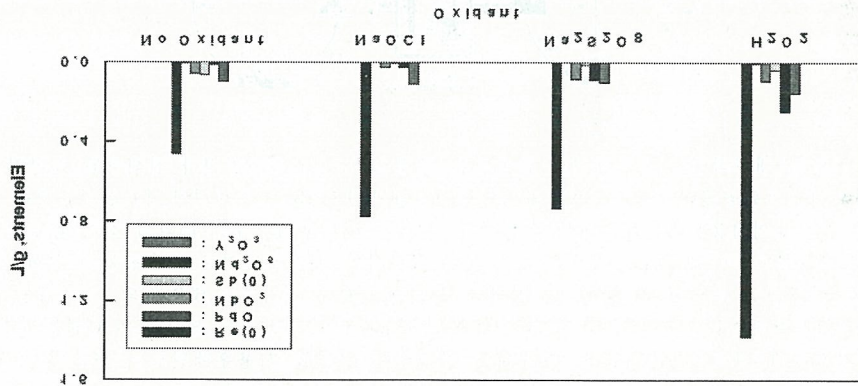


Fig. 2. Low Solubility Elements in 0.5M Na_2CO_3 - 0.5M oxidants System (at 25°C).

3. 결론

본 연구결과 용해도가 큰 원소는 Mo(metal), MoO_2 , MoO_3 , TeO_2 , CsCO_3 , Re_2O_7 이며, 용해도가 작은 원소는 Sb(metal), Re(metal), NbO_2 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , 불용성 원소는 Zr(metal), Ru(metal), BaO, SrO, PdO, La_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , ZrO_2 , RuO_2 이고, TRU 원소인 NpO_2 는 용해도가 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \text{M}$ 로 매우 낮은 결과를 얻었다.