

(Na₂CO₃-H₂O₂)-FP 용액 계로부터 혼합침전제에 의한 Cs 및 Re(/Tc)의 공침 제거

이일희, 임재관, 정동용, 양한범, 김광육
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진대로 1045
nehlee@kaeri.re.kr

1. 서론

본 연구는 탄산염 계에 의한 SF의 산화용해 시 U과 공용해 되는 FP 중에서 각각 장수명 핵종으로 지하에서의 빠른 핵종 이동성과 고방열성 등으로 처분 환경을 저해하는 Tc 및 Cs의 공침 제거를 목적으로 수행하였다. 침전 모의 FP 용액은 Na₂CO₃-H₂O₂ 탄산염 용액에서 U과 공용해되는 Cs, Re, Te, Mo 등이 함유된 4 성분계로 구성하였으며, 이들을 0.5M Na₂CO₃-0.5M H₂O₂ 용액으로 산화용해한 후 여과한 여액을 직접 이용하였다.

2. 결과 및 토의

Fig. 1은 R=1과 R=2에서 침전시간에 따른 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. 여기서 R은 [NaTPB]/[TPPCI] 농도 비이며, 초기 TPPCI의 농도는 0.005M 이고, 용액의 pH는 11.3~11.5 이었다. 각 원소의 침전반응은 R에 관계없이 매우 빠르게 진행되어 5~10분에 종료되는 것 같으며, Cs과 Re을 제외한 Mo, Te은 각각 pH 11 이상의 고 염기성 용액에서 MoO₄²⁻, TeO₂(OH)₄²⁻ 등 2가의 음이온으로 존재하여, NaTPB와 TPPCI 즉, 1가의 양이온과 음이온의 TPB⁺와 TPP⁻과는 침전반응이 이루어지지 않아 약 5% 이하가 침전되었다. 반면에 Cs의 경우 R=1에서는 [NaTPB]/[Cs]=0.73 인데도 25~35% 만이 침전되었으며, R=2에서는 [NaTPB]/[Cs]=1.45 임에도 불구하고 79±3% 정도 침전되었다. 한편 Re의 경우는 R=1 및 R=2 모두 [TPPCI]/[Re]=2.94 임에도 불구하고 R=1에서는 거의 100%가 침전되는데 반하여 R=2에서는 약 50% 정도가 침전되었다. 이런 현상은 Na⁺TPB⁺와 TPP⁻Cl⁻간 즉, TPP⁻-TPB⁺ 간에 착물이 형성된데 기인하는 것으로 추측되며 NaTPB나 TPPCI를 단독으로 첨가할 때 [NaTPB]/[Cs] 및 [TPPCI]/[Re]의 몰 농도 비 1 이상에서 Cs과 Re이 거의 100% 침전되는 결과와는 매우 상이한 결과이다.

Fig. 2에는 R=1 에서 침전시간 변화에 따른 온도 및 교반속도가 미치는 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이 나타나 있다. 이때 초기 TPPCI의 농도는 0.005M이며, 용액의 pH는 11.5 이었다. NaTPB-TPPCI 혼합용액에 의한 Cs과 Re의 침전은 5분 이내에 종료되며, 침전 온도를 50℃ 그리고 교반속도를 최고 1,000 rpm 까지 증가시켜도 침전속도 및 침전율에는 거의 영향이 없었다. 이는 TPB⁺ 및 TPP⁻의 용해도가 온도 증가에 따라서 다소 증가하지만 그 증가 폭이 매우 미미하고, TPPCI-Re 및 NaTPB-Cs 간의 침전반응이 매우 빠르게 진행되어 온도 및 교반속도 증가에 따라 별 영향이 없었던 것으로 보인다.

Fig. 3은 R=2에서 침전용액 내 pH 변화에 따른 Cs, Re, Te 및 Mo의 침전율이다. 이때 TPPCI의 초기 농도는 0.005M이다. Cs의 경우 [NaTPB]/[Cs]=1.45로 pH 10 까지는 거의 100% 침전 되다가 이후로 급격히 감소되어 pH 12 에서는 약 75%가 침전되었다. 반면에 Re은 [TPPCI]/[Re]=2.94 인데도 불구하고 pH 8~9까지는 12~15% 정도가 침전되다가 이후부터는 급격히 증가하여 pH 12에서는 약 63%가 침전되었다. 이는 예상치 못한 결과로 NaTPB와 TPPCI의 상호작용이 낮은 pH 영역과 높은 pH 영역에서 서로 다르게 작용한데 기인하는 것으로 추측되지만 본 연구에서는 이에 대한 원인규명을 수행하지 못했다. 특이점으로는 Mo의 경우 NaTPB 및 TPPCI 단독용액에 의한 침전 시 pH 6 이하에서는 상당량이 침전되는데 반하여, NaTPB-TPPCI 혼합용액에서는 pH 2 까지 감소시켜도 거의 침전되지 않는다는 점이다.

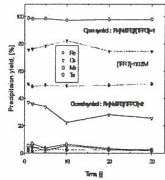
Fig. 4 및 Fig. 5는 각각 NaTPB와 TPPCI 간의 상호작용이 Cs과 Re에 미치는 영향을 관찰 하기위한 것으로 Fig. 4는 NaTPB-TPPCI 혼합 용액에서 NaTPB 농도 변화에 따른 Cs의 침전율을, Fig. 5는 NaTPB-TPPCI 혼합 용액에서 TPPCI의 농도 변화에 따른 Re의 침전율이다. 이때 Cs 및 Re의 농도는 각각 0.0069M과 0.0017M이었으며, 각 용액의 pH는 11.6~11.7 이었다. Cs의 경우 TPPCI 없는 경우 [NaTPB]/[Cs] >1 에서 거의 100% 침전되지만, TPPCI의 농도가 증가할 수록 침전율이 감소하여 [NaTPB]=0.01M, [TPPCI]=0.008M에서는 약 48%가 침전되었다. 이는 TPPCI이 존재하는 경우 NaTPB의 상당부분이 TPPCI과 반응하여 Cs의 침전에 사용되어야 할 NaTPB의 농도가 많이 감소된데 기인하는 것

으로 판단된다. 그러므로 TPPCI이 함유된 용액에서 Cs을 99% 이상 침전시키기 위해서는 NaTPB 농도는 0.01M, TPPCI은 0.002M 이하가 되도록 조정해야한다. 마찬가지로 Re의 경우 또한 NaTPB가 없는 경우 $[TPPCI]/[Re] > 1$ 에서 거의 모두 침전시킬 수 있지만 NaTPB의 농도가 증가할 수록 침전율이 감소하여 $[TPPCI]=0.01M$, $[NaTPB]=0.01M$ 에서는 약 75%가 침전되었다. 그러므로 NaTPB가 함유된 용액에서 Re을 99% 이상 선택적으로 침전시키기 위해서는 TPPCI 농도는 0.004M, NaTPB는 0.002M 이하가 되도록 하는 것이 TPPCI의 소모 측면에서 효과적이다. Fig. 6은 Fig. 4와 Fig. 5의 결과를 R의 변화에 따라 나타낸 것으로 R이 증가 (NaTPB의 농도 증가)함에 따라 Cs의 침전은 증가하고 R이 감소 (TPPCI의 농도 증가)함에 따라 Re의 침전이 증가하고 있어 NaTPB-TPPCI의 혼합용액으로 Cs과 Re을 각각 99% 이상 공침전하여 분리제거 한다는 것은 거의 불가능함을 알 수 있었다.

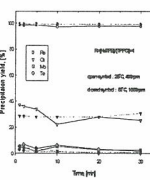
Fig. 7은 다성분계 용액을 대상으로 $[TPPCI]=0.004M$ ($[TPPCI]/[Re]=2.35$)에서 NaTPB의 농도에 따른, 그리고 Fig. 8은 $[NaTPB]=0.01M$ ($[NaTPB]/[Cs]=1.45$)에서 TPPCI의 농도에 따른 Cs, Re, Mo, Te 및 U의 침전율이다. 이때 용액의 pH 변화는 11.6~11.7이었다. Cs과 Re의 경우 단일성분 계의 Fig. 4와 Fig. 5에서 보여주는 것과 같이 NaTPB 농도 증가 및 TPPCI의 농도가 감소할 수록 즉, R이 증가함에 따라 Cs의 침전율은 증가하는데 반하여 Re은 감소하고 있었다. 반면에 Mo와 Te은 거의 침전되지 않았다.

3. 결론

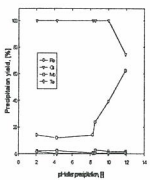
침전 모의 FP 용액은 FP-산화물을 0.5M Na_2CO_3 -0.5M H_2O_2 에 의해 2시간 동안 산화 용해한 후 여과한 여액을 사용하였으며, Cs과 Re의 공침전제로는 NaTPB-TPPCI의 혼합용액을 사용하였다. NaTPB-TPPC 혼합용액에 의한 Cs과 Re의 침전은 매우 빠르게 (5분 이내) 이루어지고 있으며, 온도를 50°C, 교반속도를 1000 rpm 까지 증가시켜도 침전 속도에 별 영향이 없었다. 그리고 이들의 침전율은 $[NaTPB]/[TPPCI]$ 의 농도 비가 증가함에 따라 Cs의 침전율은 증가되고 Re의 침전율은 감소하고 있으며, NaTPB-TPPCI 간의 착물 형성으로 99% 이상의 Cs과 Re을 동시에 침전 제거시키는 것은 불가능함을 알 수 있었다. 한편 Mo와 Te은 고 염기성용액에서 MoO_4^{2-} , $TeO_2(OH)_4^{2-}$ 의 2가의 음이온으로, U은 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 및 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$ 형태로 각각 존재하여 1가의 음이온과 양이온으로 존재하는 TPB'과 TPP'과 침전반응이 이루어지지 않아 거의 침전되지 않음을 알 수 있었다.



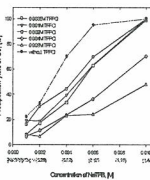
(Fig.1)



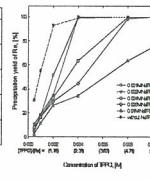
(Fig.2)



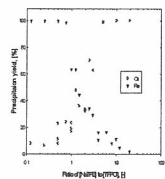
(Fig.3)



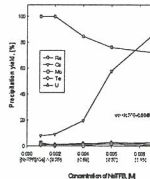
(Fig.4)



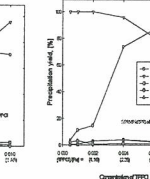
(Fig.5)



(Fig.6)



(Fig.7)



(Fig.8)