

The Characteristics of an Oxidative Dissolution of Simulated Fission Product Oxides in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Solution Containing H_2O_2

H_2O_2 함유 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액에서 모의 FP-산화물의 산화용해 특성

Eil-Hee Lee¹⁾, Jae-Gwan Lim, Dong-Yong Chung, Han-Beum Yang and Kwang-Wook Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Youseong-gu, Daejeon

이일희¹⁾, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진대로 1045

(Received January 16, 2009 / Revised February 23, 2009 / Approved March 02, 2009)

Abstract

This study has been carried out to look into the characteristics of an oxidative-dissolution of fission products (FP) co-dissolved with uranium (U) in a $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_2 carbonate solution. Simulated FP-oxides which contained 12 components have been added to the solution to examine their dissolution characteristics. It is found that H_2O_2 is an effective oxidant to minimize the oxidative-dissolution of FP. In the 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 solution, some elements such as Re, Te, Cs and Mo seem to be dissolved together with U, while 98 ± 2 % for Re and Te, 94 ± 2 % for Cs, and 29 ± 2 % for Mo are dissolved for 2 hours. It is revealed that dissolution rates of Re, Te and Cs are high (completely dissolved within 10~20 minutes) due to their high solubility in the $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution regardless of the addition of H_2O_2 , and independent of the concentrations of Na_2CO_3 and H_2O_2 . However, the dissolution ratio of Mo seems to be slightly increased with time and about 33 % for 4 hours, indicating a very slow dissolution rate and also independent of the $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ concentration. It is found that the most important factor for the oxidative-dissolution of FP is the pH of the solution and an effective dissolution is achieved at a pH between 9~10 in order to minimize the dissolution of FP.

Key words : Oxidative-dissolution, Solubility, Carbonate solution. Oxidant, Fission products.

요 약

본 연구는 12 성분의 모의 FP-산화물 (simulated fission products oxide)을 대상으로 하여 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_2 탄산염 용액에서 U를 산화·용해할 때 U과 함께 용해되는 FP의 산화·용해특성을 규명하였다. FP-산화물의 산화용해 시 FP의 최소 용해를 위한 산화제로는 H_2O_2 가 가장 우수하였다. 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 계에서 U과 함께 산화·용해되는 원소로는 Re, Te, Cs, Mo 등이고, 2시간 용해에서 Re과 Te은 각각 98 ± 2 %, Cs은 94 ± 2 %, Mo는 29 ± 2 %가 용해되었다. Re, Te 및 Cs의 용해는 각각 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 H_2O_2 함유 여부에 관계없이 매우 빠르게 일어나고, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 농도 및 H_2O_2 의 농도 증가에 거의 영향을 받지 않았다. 반면에 H_2O_2 에 의한 Mo의 산화·용해는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 농도에 무관하게 매우

1) Corresponding Author. E-mail : nehlee@kaeri.re.kr

느리게 일어나고, 4시간 용해에서 약 33%가 용해되었다. 그리고 용액 내 pH는 FP-산화물의 용해에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 U의 산화·용해 시 FP의 공용해를 방지하기 위해서 pH 9~10에서 수행하는 것이 효과적이었다.

중심단어 : 산화용해, 용해도, 탄산염 용액, 산화제, 핵분열생성물

I. 서론

지금까지 사용후 핵연료 (spent fuel, SF)의 관리 방안으로는 SF 자체를 직접 처분하거나 또는 SF를 화학 처리하여 Uranium (U)과 Plutonium (Pu)을 분리한 후 남은 고준위 폐기물 (High Level radioactive Waste, HLW)을 유리 고화하여 심지층에 처분하는 개념이었다 [1]. 그러나 최근에는 최종 처분부지의 이용율을 확대시키기 위하여 고준위 폐기물의 부피 저감화 및 방사성 독성 제거를 위해서 저감화 차원에서 추진되고 있으며, 나아가 초우라늄 원소 (TRansUranium, TRU)의 재활용 까지 검토하고 있다 [2].

부존자원이 없어 원자력을 주요 에너지원 이용하고 있는 우리나라의 경우 HLW (SF 함유)의 처분 부지의 확보는 저준위 폐기물 (Low Level radioactive Waste, LLW)의 부지 선정과정의 선례를 보아 매우 힘이 들것으로 예측되며, HLW 처분을 한다고 하여도 작은 처분 부지 내에 많은 양을 처분시켜야 할 것으로 보인다. 그러기 위해서는 SF의 대부분을 차지하고 있는 U를 고순도로 분리하여 이를 LLW 화하면 HLW의 발생 부피를 대폭적으로 감용시켜 처분 부지 능력을 크게 확장시킬 것으로 보인다. 그러나 SF의 화학 처리는 화학처리 시 발생하는 Pu으로 인하여 핵확산에 대한 저항성을 상실하게 되어 이를 극복하기 위한 방안으로 SF로부터 U만을 선택적으로 산화·용해시킬 수 있는 기술 개발이 필요하다. 그러므로 Fig. 1의 개념을 제안하여 [3,4] 탄산염 매질에 의해 SF에 대부분을 차지하고 있는 U만을 선택적으로 산화·용해 (oxidative-dissolution) 할 수 있는 기술의 타당성 연구를 수행하고 있다. 이때 TRU는 불용해 산화물 잔사물이나 또는 가수분해 침전물로 잔존하게 하고, 기타 핵분열 생성물 (fission product : FP)은 최소한으로 공용해 되도록 하는 것을 목표로 한다. 따라서 이 기술의 적용이 가능하면 핵확산에 대한 저항성을 유지하는 친환경적 기술이 될 것으로 기대된다.

이와 유사한 연구로 일본에서 용매 추출법의 단점인 고온, 고산도에 의한 SF의 용해 조건 및 이로 인한 용해조의 부식 문제, 화재 및 폭발 위험성이 내재된 유기 용매의 사용, 그리고 추출법에 의한 방대한 양의 제 2차 폐기물의 발생 등을 최소화하

기 위한 방안으로 수행한 탄산염 매질에서의 U, Pu, Neptunium (Np) 등의 공분리 연구가 있다. 여기서는 우선 저온 약산 (1 M 질산이나 염산)의 산화 분위기에서 SF를 모두 용해시킨 후 탄산염 매질을 이용하여 이들을 침전·분리하는 연구 [5,6]로서 본 연구에서 추진하려는 SF에서부터 탄산염 매질을 이용하여 U만을 선택적으로 산화용해 시키는 것과는 많은 차이가 있다. 그밖에 탄산염 용액 (carbonate solution)에 의한 SF의 연구로는 대부분이 영구 처분 시 장기 안정성 관점에서 산화/환원 및 저농도 탄산염 용액 분위기하에서의 지하 핵종 이동에 관련한 각 금속 이온의 용해도/용해속도, 탄산염 용액과의 착물 형성 등이 있다 [7-9].

그러나 본 연구와 같은 고농도 탄산염 용액에서의 용해 연구는 미미한 실정이며, 또한 대부분의 관련 연구가 U의 산화·용해에 집중되어 있고 [10-13], 탄산염 용액에서 pH 조건 변화에 따라 비교적 큰 용해도 (solubility)를 가지고 있어 U과 공용해 될 것으로 보이는 Technetium (Tc), Cesium (Cs), Molybdenum (Mo), Zirconium (Zr), Palladium (Pd), Te (Tellurium) 등의 FP-산화물에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 이들 중 ⁹⁹Tc (반감기=2.23×10⁵년)은 장수명 핵종 (long-lived half-life)으로 지하에서의 핵종 이동이 빠르고, Cs의 경우 ¹³⁵Cs (반감기=2.30×10⁶년)는 장수명으로, ¹³⁷Cs (반감기=약 30년)은 고방열성 핵종으로, 기타 ⁹³Zr (반감기=1.53×10⁶년), ¹⁰⁷Pd (반감기=6.50×10⁶년)은 장수명으로 처분 시 처분환경을 저해하거나 장시간의 관리 기간을 요하는 핵종들이다 [5,6].

따라서 본 연구는 (NH₄)₂CO₃ 탄산염 계에 의한 U의 선택적 산화 시 공용해 되는 FP-산화물의 산화·용해 특성을 규명하였다. 12성분 계의 모의 FP-산화물을 대상으로 탄산염 용액의 농도 및 용해시간 변화, 다양한 산화제에 따른 산화제 농도 및 산

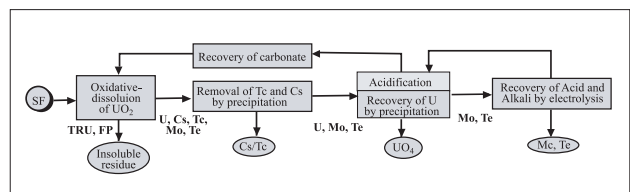


Fig. 1. Conceptual flow diagram for an oxidative-dissolution of uranium alone from spent fuel in a carbonate solution proposed by this study.

화시간 변화 그리고 용해 후 탄산염 용액의 pH 변화 등에 따른 FP의 용해율 (dissolution ratios)을 실험적으로 평가하였다. 이 연구 결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 탄산염 용액에서 U 만을 산화·용해시키는 공정개발이나 U과 공용해되는 처분 환경저해 핵종을 제거하기 위한 공정 개발에 중요한 기초 자료로 활용될 것이다.

II. 실험

가. 모의 FP-산화물

모의 FP-산화물 (simulated fission product oxides, SFPO)은 알카리 금속의 Cs, 알카리 토금속의 Strontium (Sr), Barium (Ba), 란탄족의 Lanthanum (La), Cerium (Ce), Neodymium (Nd), 백금족 원소의 Rhenium (Re), Ruthenium (Ru), Pd 그리고 Zr, Mo, Te 등을 함유한 12 성분으로 구성하였다. SFPO에 사용할 각 원소의 화합물 형태 및 조성, 그리고 OREGEN 코드 (33,000 MWd/tU, 5년 냉각, 3.3% 농축 PWR 핵연료)에 의해 계산된 SF 내 각 원소의 존재량 (무게 비) [14]과 처분 관점에서 고려하고 있는 중요한 핵종들을 Table 1에 나타내었다. 이때 Cs를 제외한 모든 원소는 산화물 형태의 시약을 사용하였고, Cs은 산화물 형태의 시약이 판매되지 않아 탄산염 형태의 시약을 사용하였다. 한편 Re은 Tc과 화학적 성질이 거의 유사하여 [4,6] Tc의 대용물질로 사용하였다.

SFPO를 구성하기 위하여 사용한 산화물 시약과 이를 용해하기 위해서 첨가한 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 등의 탄산염 시약, 그리고 산화제로 사용한 H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaOCl 등과 탄산염 용액의 pH를 조정하기 위하여 첨가한 HNO_3 , NaOH

등은 모두 특급 시약 (Alfa Aesar, Acros Organics, Aldrich 사)으로 추가의 정제 과정 없이 직접 사용하였다.

나. 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 25 ± 1 °C에서 수행하였다. 우선 화학저울 (chemical balance, Precisa XT320M, Precisa Instruments Ltd.)을 이용하여 정확히 칭량 (weighing)한 SFPO를 각각의 실험 조건에 맞추어 준비한 250mL의 각 탄산염 용액에 산화제와 함께 첨가한다. 그런 후 이를 온도, 교반 속도 및 시간 조절이 가능한 다중 교반기 (multi hot plate stirrer, Super-Nuova Multiplace, Barnstead/thermolyne)를 이용하여 교반속도 400 rpm으로 2시간 동안 용해한다. 그런 다음 원심 분리기 (Hanil-3, 한일 산업사)를 이용하여 용해액과 불용성 산화물 잔사를 분리하여 용해액에 존재하는 금속 이온의 농도를 분석하였다.

다. 분석

Cs은 AA (Atomic Adsorption spectrophotometer, Perkin Elmer, Model: 3100)를 이용하여 분석하고, 기타 나머지 모든 원소는 ICP (Inductive Coupled Plasma spectrophotometer, ISA Jobin- Yvon JY 50P and JY 38 Plus)를 이용하여 농도를 분석하였으며, 용해액 내 pH는 pH meter (ORION 820A+, Thermo Electronic Corporation)로 측정하였다. 한편 각 산화물의 용해율 (dissolution ratio)은 $D(\%) = W_M / W_{M,i} \times 100$ 로 계산하였다. 여기서 $W_{M,i}$ 및 W_M 은 각각 금속 이온의 초기량 (g) 및 용해액 내 함유된 금속이온의 양 (g)를 의미한다.

III. 결과 및 토의

Fig. 2에는 0.5 M H_2O_2 , 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 및 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 용액에서 SFPO 각 원소의 용해도

Table 1. Chemical composition and compounds of the SFPO

Element		SF (wt %)	Simulated FP-oxide		Important radionuclides in waste disposal	
			Compounds	weight, (g)		
Actinide	U	95.610	UO ₂	8.0		
	TRU	0.972	-	-		
Fission Products	Alkaline metals and Alkaline earth metals	Cs	0.256	Cs ₂ CO ₃	0.313	¹³⁵ Cs, ¹³⁷ Cs
		Sr	0.083	SrO	0.098	⁹⁰ Sr
		Ba	0.160	BaO	0.211	
	Lanthanide	La	0.122	La ₂ O ₃	0.145	
		Ce	0.236	CeO ₂	0.291	
		Nd	0.403	Nd ₂ O ₃	0.472	
		Ru	0.217	RuO ₂	0.285	
	Platinum group metals	Pd	0.134	PdO	0.154	¹⁰⁷ Pd
		Tc(/Re)	0.077	Re ₂ O ₇	0.101	⁹⁹ Tc
	Others	Zr	0.359	ZrO ₂	0.485	⁹² Zr
		Mo	0.334	MoO ₂	0.445	
		Te	0.048	TeO ₂	0.060	

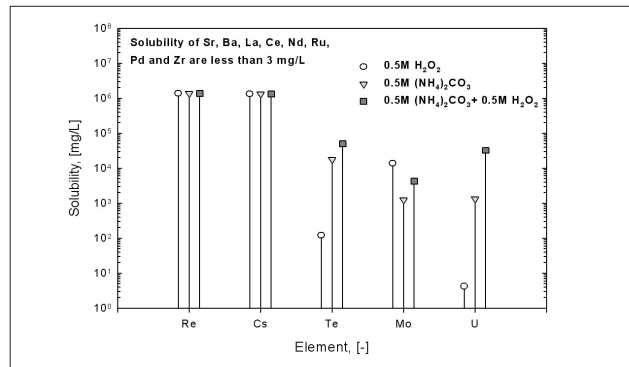


Fig. 2. Solubility of the simulated FP-oxides in various dissolving solution.

(solubility, mg/L)를 나타내었다. Re과 Cs은 용해 계 (dissolving system)에 상관없이 1,300 g/L 이상의 매우 높은 용해도를 보이나, Te, Mo 및 U 등은 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 용액에서 보다 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 용액에서 더 높은 용해도를 나타내고 있다. 이는 Re과 Cs의 경우 탄산염 용액에서는 각각 ReO_4^- , Cs^+ 로 이들 핵종이 가질 수 있는 최대의 산화가인 +7가, +1가로 존재하여 H_2O_2 첨가에 따른 산화 분위기에 별 영향이 없었던 것으로 판단된다. 그러나 Te (TeO_2), Mo (MoO_2), U (UO_2) 등은 산화가가 모두 +4로 이들 핵종이 가질 수 있는 최고 산화가는 +6가 이므로 H_2O_2 첨가에 의해 이들이 +6가로 산화·용해된데 기인하는 것으로 보인다. 한편 Sr, Ba, La, Ce, Nd, Ru, Pd, Zr 등의 기타 원소들은 모두 용해도가 모두 3 mg/L 이하로 거의 용해되지 않고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-}0.5$ M H_2O_2 용액에서 2시간 동안 용해된 SFPO 내 각 원소의 용해 농도와 용해율을 나타내었다. 용해원소로는 Cs, Re, Te, Mo 및 U 등이 용해될 뿐 (Nd의 경우 약 10 mg/L 정도 용해됨), 알카리 토금속 (Sr, Ba), 란탄족 원소 (La, Ce 등), 백금족 원소 (Ru, Pd 등) 및 Zr 등의 용해 농도는 약 2 mg/L 이하로 거의 용해되지 않았으며, 이때 불용해 원소 각각의 용해율은 모두 1% 미만이었다. 용해원소 중 Re 및 Te의 경우 Fig. 2에서 보는 바와 같이 알카리 용액에서의 높은 용해도에 의해 거의 99% 이상이 용해되었으나, Mo는 28.3%가 용해되었다. 한편 Cs의 경우는 Cs 산화물 (Cs_2O) 형태의 시약이 판매되지 않아 본 연구에서는 탄산염 용액에서 Cs 산화물과 같이 높은 용해도를 가지고 있는 Cs_2CO_3 [15]로 대체하여 용해시킨 결과 96.7%가 용해되었다. 이는 Cs_2O 가 증류수 및 탄산염 용액에서 용해도가 커 거의 모두 용해된다는 타연구자의 결과와 비슷하며 [8,16], Cs의 용해 거동을 규명하는데 Cs

산화물을 Cs_2CO_3 로 대체하여도 별 문제가 없을 것으로 판단된다. 그리고 U의 경우는 UO_2 1.6 g을 SFPO와 혼합하지 않고 단독 용해 (50 mL, 2시간 용해) 시킨 결과 거의 모두 용해되었기에, Re, Te, Cs 및 Mo 등과 함께 U이 공용해 될 것으로 판단된다. 이는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 에서 UO_2 의 용해도가 U 기준 약 33 ± 2 g/L 인데 기인한다.

Fig. 4-(A)는 x M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-}0.5$ M H_2O_2 계에서 용해시간 변화에 따른 Re_2O_7 과 MoO_2 의 용해율을 보여준다. Re은 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 농도에 무관하게 용해시간 10분경과 후 4시간까지의 용해율이 $98 \pm 2\%$ 로 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 농도 증가에 따른 용해 속도의 변화는 거의 없었으며, 용해가 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 탄산염 용액에서 Re의 높은 용해도에 기인한다. 반면에 Mo는 Re과 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 농도 증가에 따라서는 별 영향이 없으나, 용해시간 증가에 따라서는 서서히 증가하여 용해시간 4시간에서 약 $33 \pm 2\%$ 가 용해되었다. 이는 Mo의 산화용해가 매우 천천히 일어남을 의미하고 있으며, 적용하는 계가 UO_2 로 다르지만 0.7 M H_2O_2 함유 K_2CO_3 탄산염 용액에서 K_2CO_3 농도 증가에 따라 용해속도가 급격히 떨어진다는 결과 [12]와 상반되고 있다. Fig. 4-(B)는 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-}0.5$ M H_2O_2 용액에서 용해시간 변화에 따른 Cs, Re 및 Te의 용해율로서 모두 높은 용해율을 나타내고 있으며, 용해 소요 시간은 10~20분 정도로 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 2의 용해도 측면에서 보면 Cs, Re 및 Te 모두 99% 이상 용해되어야함에도 불구하고 Cs의 경우 용해율이 다소 감소하고 있는데 이는 실험 분석상의 오차에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 5-(A)는 용해시간 2시간, x M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-}0.5$ M H_2O_2 계에서 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 농도 변화에 따른 각 원소의 용해

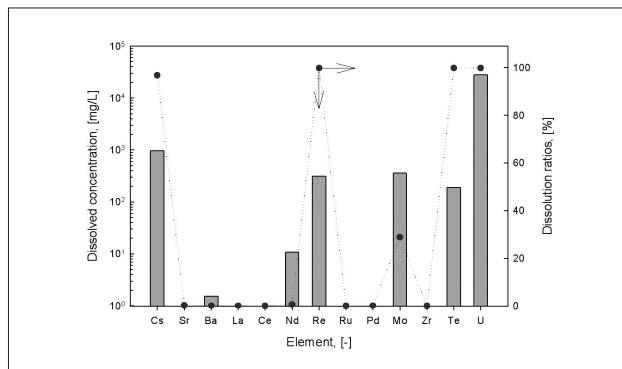


Fig. 3. Dissolved concentration and dissolution ratios of the simulated FP-oxides in 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-}0.5$ M H_2O_2 solution for 2h-dissolution.

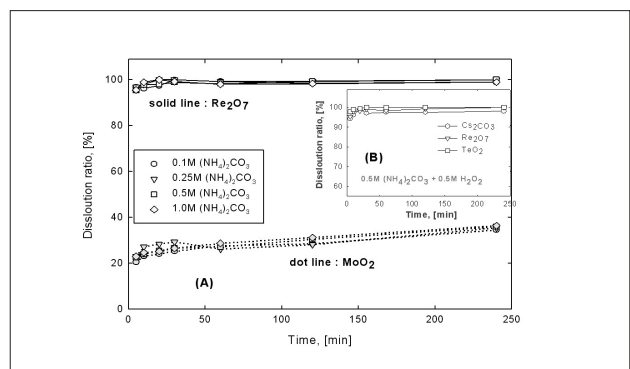


Fig. 4. Effect of the dissolution time on the dissolution ratios of Re_2O_7 and MoO_2 in various carbonate systems containing 0.5 M H_2O_2 .

율이다. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 농도 증가에 따른 용해 전후의 용액 내 pH는 9.05 ± 0.02 로 거의 변화가 없었으며, Re, Te, Cs 및 Mo를 제외한 기타 원소들은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 용액에서 이들의 용해도가 매우 낮아 거의 용해되지 않았다. 용해원소 중 Re과 Te은 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 농도 증가에 무관하게 거의 전량이 용해 ($99 \pm 1\%$) 되는데 반하여, Cs은 $94 \pm 2\%$ 가, 그리고 Mo는 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 에서 약 30%가 용해된 것을 시작으로 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 까지 농도를 증가시켜도 $28 \pm 2\%$ 범위에서 용해되어 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 농도에 따른 영향은 거의 없었다. 이 결과로부터 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 계에서 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 농도를 증가시키더라도 SF 내 Re, Te, Cs 및 Mo 등의 산화물에 대한 각각의 용해율은 크게 변하지 않을 것으로 예측된다. 한편 Fig. 5-(B)는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 가 함유되지 않은 즉, H_2O_2 단독용액의 경우를 자세히 보기 위한 것으로 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 농도를 0.1 M까지만 나타낸 각 원소의 용해율이다. 0.5 M H_2O_2 에서 Re 및 Cs은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 높은 용해도로 인해 모두 용해되지만, Te은 19%, Mo는 52%가 용해되었다. 이는 Fig. 3 및 Fig. 4의 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 용액에서의 산화·용해 거동, 즉 Te은 매우 높은 용해도와 빠른 용해 속도를 보인다는 결과와, Mo는 낮은 용해도와 늦은 용해 속도를 보인다는 결과와 큰 차이를 보이고 있다. 그러나 이런 용해 거동은 Fig. 2의 0.5 M H_2O_2 용액에서 이들의 용해도로도 예측 가능하며, Mo의 산화·용해가 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 용액에서 보다 H_2O_2 단독용액에서 더 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

Fig. 6에는 용해시간 2시간, 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액에서 산화제 종류에 따른 각 원소의 용해율을 나타내었다. 이때 각 산화제의 농도는 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (포화용액 농도: 약 0.3 M [12])는 0.1 M 이고 나머지는 모두 0.5 M이었으며, 각 산화제에

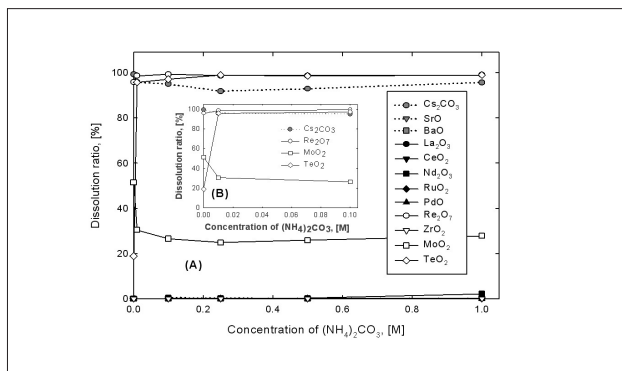


Fig. 5. Dissolution ratios of the simulated FP-oxides with concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in x M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-}0.5\text{ M H}_2\text{O}_2$ solution for 2h-dissolution.

다른 용해 전후의 용액 내 pH는 9.03 ± 0.02 로 거의 변화가 없었다. 산화제 종류에 무관하게 Re 및 Te은 각각 $99 \pm 1\%$, Cs은 $96 \pm 1\%$ (H_2O_2 의 경우 91.8% 용해)가 용해되었다. 그러나 Mo의 경우는 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 에서 99% , NaOCl 에서 33.8% , H_2O_2 에서 29.8% 가 각각 용해되었다. 이는 각 산화제의 표준 환원전위 (standard reduction potential) 차에 기인하는 것 같으며, 알칼리 용액에서 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{NaOCl} \geq \text{H}_2\text{O}_2$ 순으로 보고되고 있다 [17]. 그리고 Mo를 완전히 용해시키기 위해서는 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 등의 산화제를 적용하면 가능할 것 같으나 이는 U의 산화·용해 시 공용해 되는 FP (불순물)에 대한 제염계수를 감소시키므로, 본 연구에서는 FP가 최소로 용해되는 H_2O_2 를 효과적인 산화제로 판단하였다. 그리고 Peper [12]도 H_2O_2 가 다른 어떤 산화제보다도 탄산염 용액에서 UO_2 의 용해 속도 및 용해량의 측면에서 가장 우수하며, H_2O_2 의 산화 분위기하에서 UO_2 를 용해할 경우 FP에 대한 제염계수가 최대치에 도달한다고 발표하고 있다. Fig. 7에는 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액에서 각 산화제 별 산화시간에 따른 Re_2O_7 과 MoO_2 의 용해율을 나타내었다. Re는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 산화제

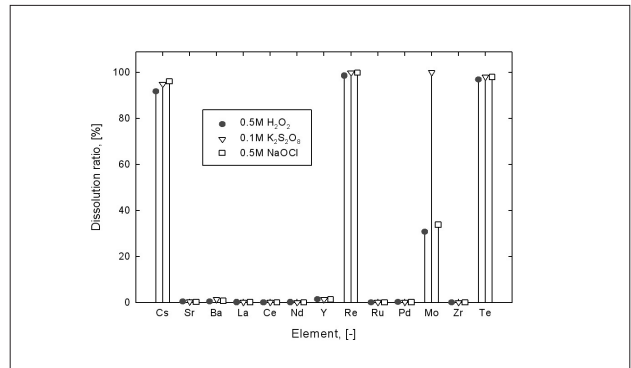


Fig. 6. Dissolution ratios of the simulated FP-oxides with various oxidants in 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution for 2h-dissolution.

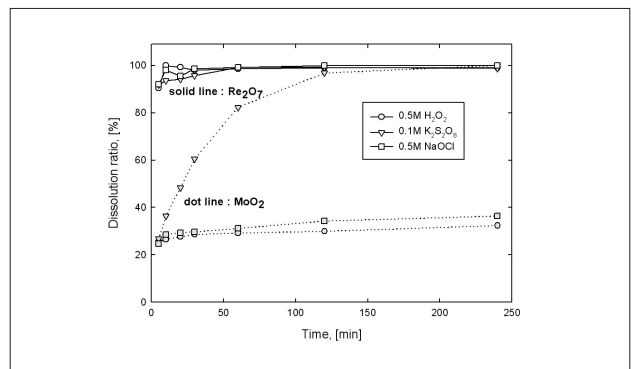


Fig. 7. Effect of oxidation time on dissolution ratios of Re_2O_7 and MoO_2 in 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution with kinds of oxidants.

종류에 무관하게 10분 이내에 매우 빨리 용해가 완료되는 것으로 관찰되었다. 그러나 Mo의 경우는 Re 보다는 용해속도가 매우 느리나, 산화력이 제일 좋은 $K_2S_2O_8$ 경우 용해 1시간이 경과한 후부터 상당량이 용해되어 2시간 경과 후에는 96.8%가 용해되고 4시간에는 거의 100%가 용해되었다. 이때 NaOCl에서는 36.4%, H_2O_2 에서는 32.3%가 각각 용해되어 H_2O_2 가 FP를 최소로 용해시키는 산화제임을 알 수 있었으며, H_2O_2 에 의한 MoO_2 의 산화용해가 매우 느리게 진행됨을 재확인 할 수 있었다.

Fig. 8에는 용해시간 2시간, 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ -x M H_2O_2 계에서 H_2O_2 의 농도 변화에 따른 각 원소의 용해율을 나타내었다. 이때 H_2O_2 의 농도 증가에 따른 용해 전후의 용액 내 pH는 9.04 ± 0.02 로 거의 변화가 없으며 Re, Te, Cs 및 Mo 등을 제외한 기타 원소는 모두 용해되지 않았다. Re 및 Te은 $99 \pm 1\%$, Cs은 $94 \pm 2\%$, Mo는 $29 \pm 2\%$ 범위로 H_2O_2 의 농도 증가에 무관하게 용해되었다. 그리고 H_2O_2 가 첨가되지 않은 $(NH_4)_2CO_3$ 용액의 경우에서도 Re 및 Te은 99%, Cs은 93%, Mo는 29% 정도가 용해되어 산화제 농도가 증가 할수록 UO_2 의 용해가 급격히 증가되는 경우 [9-12]와는 다른 현상을 보여 주고 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 우선 Re과 Cs의 경우는 탄산염 용액에서 용해할 때 각각 Re(VII), Cs(I)의 ReO_4^- , Cs^+ 등으로 이들 원소가 가질 수 있는 가장 높은 산화가를 가지고 있다. 그러므로 이들은 H_2O_2 에 의해 산화·용해되는 것이라기보다는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 $(NH_4)_2CO_3$ 탄산염 용액에서의 높은 고유 용해도에 의해 용해되었기 때문에 H_2O_2 의 농도 증가에 따른 영향이 없는 것으로 보인다. 그러나 Te과 Mo는 TeO_2 , MoO_2 로 각각 산화가가 +4가인데 반하여 이들의 최고 산화가는 +6가 이므로 [18], 용해 반응은 우선 +4가의 용해도만큼 용해되고, 다시 산화제에 의해 +6가로 산화되

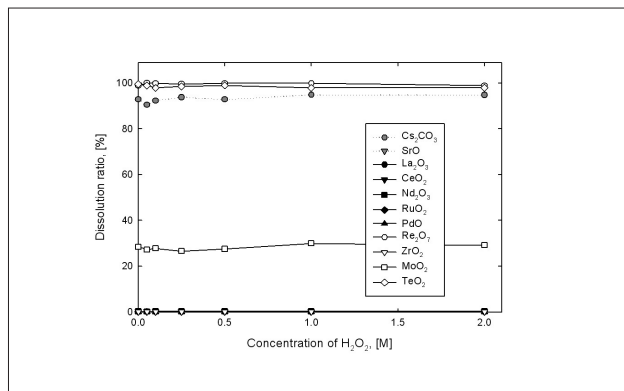


Fig. 8. Dissolution ratios of the simulated FP-oxides with concentration of H_2O_2 in 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ -x M H_2O_2 solution for 2h-dissolution.

어 용해될 것으로 추측된다 [19]. 이때 이들의 용해율은 각각 +4가의 용해도와 +6가로의 산화 속도에 영향을 받는다. Te의 경우 Te(IV)의 $TeO_2(OH)_2^{2-}$ 로 용해되고, 다시 H_2O_2 에 의해 용해성이 더 좋은 Te(VI)의 $TeO_2(OH)_4^{2-}$ 로 산화·용해될 수 있다. 그리고 Te의 용해도가 Fig. 2과 같이 $(NH_4)_2CO_3$ 용액에서 보다 $(NH_4)_2CO_3$ - H_2O_2 용액에서 많이 증가되었음에도 불구하고 H_2O_2 의 농도 증가에 따라 Te의 용해율이 거의 영향을 받지 않는 것처럼 보이는 것은 본 연구에서 사용한 Te이 TeO_2 0.060 g으로 이를 250 mL에 전량 용해시킬 경우 이의 농도는 Te 기준 0.019 g/L로 $(NH_4)_2CO_3$ 용액에서의 Te의 용해도 내에 존재하기 때문이다. 그리고 Mo의 경우 또한 Mo(IV)의 용해도만큼 우선 용해되고, 다시 H_2O_2 에 의해 안정한 Mo(VI), MoO_4^{2-} 로 산화·용해되어 Mo의 용해량을 증가시킬 수 있다. 그러나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 $(NH_4)_2CO_3$ 용액에서 Mo의 용해도가 낮기 때문에 근본적으로 Mo가 적게 용해되며 또한 Fig. 7과 같이 H_2O_2 에 의한 이의 산화 속도가 매우 느려 본 연구에서 수행한 산화·용해시간 2시간 동안에는 H_2O_2 의 농도 증가에 따른 Mo의 용해율이 거의 변화하지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 용해시간 2시간, 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ -0.5 M H_2O_2 계에서 용해 후 용액의 pH 변화에 따른 각 원소의 용해율을 보여준다. 용해 전후의 pH 변화는 Table 2에 나타나 있으며, 이때 초기 pH는 HNO_3 또는 NaOH를 각각 첨가하여 조정하였다. 초기 pH 2~4의 경우 Cs, Re, Te, Mo, Sr, Nd 등의 원소가 용해되어 용해 후 용액의 pH가 다소 증가하였

Table 2. The changes of pH before and after an dissolution in 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ -0.5 M H_2O_2 solution

Initial pH	2	4	6	8	10	12
pH after dissolution	4.2	7.2	7.7	8.3	10.0	11.3

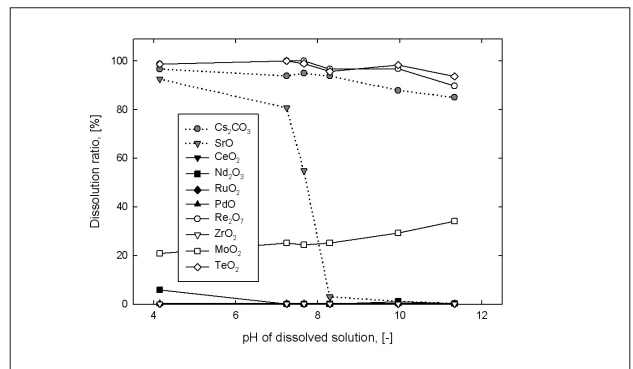


Fig. 9. Dissolution ratios of the simulated FP-oxides with the pH of dissolved solution in 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ -0.5 M H_2O_2 solution for 2h-dissolution.

으나, 초기 pH 8 이상에서는 용해 전후의 pH 변화가 거의 없었다.

Re, Te 및 Cs은 각각 용해 용액의 pH 증가에 따라 용해율이 감소하는 경향으로 pH 8까지는 거의 97±3 % 범위로 감소폭이 그리 크지 않으나, pH 11.3에서는 Re은 89.6 %, Te은 93.6 %, Cs은 84.9 %가 용해되어 감소폭이 증가하였다. 반면에 Mo의 경우는 상기 핵종과는 반대로 pH 증가에 따라 다소 증가하는 경향으로 pH 11.3에서 34.1 %가 용해되었다. 그리고 Sr의 경우는 pH 8 이하에서 상당량이 용해되기 시작하여 pH 4.2에서는 92.4 % 용해되었으나, pH 약 9 이상에서는 전혀 용해되지 않고 있다. 한편 란탄족 원소(단 Nd₂O₃의 경우 pH 4.2에서 약 5 % 용해), 백금족 원소(Ru, Pd) 및 Zr은 pH 변화에 무관하게 전혀 용해되지 않았다. 이런 현상은 적용 계가 혼합 탄산염 용액(0.5 M Na₂CO₃+0.5 M NaHCO₃)으로 본 연구와는 상이하지만 Re과 Te의 경우 pH 변화(pH 2~10)에 무관하게 침전이 전혀 되지 않는다는 것과 Sr의 경우 pH 6 이하에서는 침전이 되지 않지만 pH 8 이상에서는 탄산염 형태로 모두 침전된다는 Asano 등의 결과 [4]와 일치하고 있다. 그러나 란탄족 원소나 백금족 원소, Zr 등은 다른 결과를 보이고 있다. 이는 본 연구가 (NH₄)₂CO₃-H₂O₂ 용액에서 각 FP-산화물을 직접 용해하는데 반하여, Asano는 산화 분위기하에서 약질산과 약염산(1 M 정도)으로 미리 전 핵종을 모두 용해시킨 다음, 여기에 산화제를 함유하지 않은 혼합 탄산염 용액을 첨가하여 침전 반응을 수행한데 원인이 있는 것으로 판단된다. 이로부터 용해 용액의 pH는 약 9~10에서 조업하는 것이 UO₂를 산화·용해할 경우 공용해되는 FP를 최소화하는데 효과적일 것으로 보인다.

Fig. 10은 용해 속도가 carbonate 용액에서 보다 빠른 것으로 발표되고 있는 bi-carbonate 용액의 영향 [20]을 검토

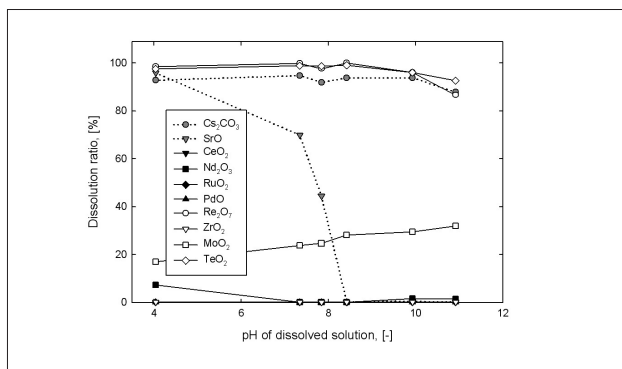


Fig. 10. Dissolution ratios of the simulated FP-oxides with the pH of dissolved solution in 0.5 M NH₄HCO₃-0.5 M H₂O₂ solution for 2h-dissolution.

하기 위한 것으로 용해시간 2시간, 0.5 M NH₄HCO₃-0.5 M H₂O₂ 계에서 용해 용액 내 pH 변화에 따른 각 원소의 용해 거동을 나타낸 것이다. Fig. 10의 0.5 M (NH₄)₂CO₃-0.5 M H₂O₂ 경우와 거의 유사한 거동과 용해율을 보여 주고 있다. pH 11에서 Re이 86.8 %, Te이 92.6 %, Cs이 87.8 % 그리고 Mo가 32.1 %가 각각 용해되어 NH₄HCO₃-H₂O₂ 용액에서의 Mo 용해 또한 매우 느리게 진행됨을 알 수 있었다.

IV. 결론

(NH₄)₂CO₃-H₂O₂ 탄산염 계에서 FP-산화물의 산화·용해 거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다. FP-산화물을 용해할 때 FP를 최소로 용해시키기 위한 산화제로는 H₂O₂가 가장 효과적이었다. 0.5 M (NH₄)₂CO₃-0.5 M H₂O₂ 용액에서 용해되는 FP 원소로는 Re, Te, Cs, Mo 등이 있으며, 용해시간 2시간에서 Re 및 Te은 각각 98±2 %, Cs은 94±2 %, Mo는 29±2 %가 용해되었다. 그리고 Re, Te 및 Cs의 용해는 각각 (NH₄)₂CO₃ 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 H₂O₂의 함유 여부에 상관없이 매우 빠르게 이루어지고 있으며, (NH₄)₂CO₃의 농도 및 H₂O₂의 농도 증가에 거의 영향을 받지 않았다. 반면에 Mo는 H₂O₂에 의한 산화·용해가 매우 느리게 진행되고 있으며, 용해시간 증가에 따라 용해율이 서서히 증가하여 용해 4 시간 후에는 약 33%가 용해되었다. 한편 용액 내 pH는 FP-산화물의 산화·용해에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 pH 7 이하에서는 Sr 등이 상당량 함께 용해되므로, U의 산화·용해 시 FP의 공용해를 방지하기 위해서는 pH 9~10에서 수행하는 것이 효과적이다.

감사

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획 사업의 일환으로 수행된 연구 결과입니다.

참고문헌

- [1] Y. S. Hwang, Y. O. Kim and J. H. Whang, "Canadian public and stakeholder engagement approach to a spent nuclear fuel management", J. Korean Radioactive Waste Soc, 6(3), pp. 179-187 (2008).
- [2] Report to Congress, "DOE spent nuclear fuel recycling program plan", US Department of Energy,

- USA (2006).
- [3] K. W. Kim, J. K. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang, K. C. Song, K. Y. Jee and E. H. Lee, "A process for the recovery of uranium from spent nuclear fuel by using a high alkaline carbonate solution", Korea Patent Application No. 38599 (2008).
- [4] K. W. Kim, D. Y. Chung, H. B. Yang, J. K. Lim, E. H. Lee, K. C. Song and K. S. Song, "A conceptual process study for recovery of uranium alone from spent nuclear fuel by using high alkaline carbonate media", Nucl. Tech. 166, pp. 170-179 (2009).
- [5] Y. Asano, N. Asanuma, T. Ito, M. Kataoka, S. Fujino, T. Yamamura, W. Sugiyama, and H. Tomiyasu, "Study on a nuclear fuel reprocessing system based on the precipitation method in mild aqueous solutions", Nucl. Technol., 120, pp. 198-210 (1997).
- [6] N. Asanuma, M. Harada, Y. Ikeda, and H. Tomiyasu, "New approach to nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions", J. Nucl. Sci. Technol. 38(10), pp. 866-871 (2001).
- [7] D. L. Clark, D. E. Hobart, and Mary P. Neu, "Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry", Chem. Rev., 95, pp. 25-48 (1995).
- [8] S. Rollin, K. Spahiu, and U. B. Eklund, "Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment", J. Nucl. Mater., 297, pp. 231-243 (2001).
- [9] J. Gimenez, E. Baraj, M.E. Torrero, I. Casas, and J. de Pablo, "Effect of H₂O₂, NaClO and Fe on the dissolution of unirradiated UO₂ in NaCl 5 mol/kg. Comparison with spent fuel dissolution experiments", J. Nucl. Mater., 238, pp. 64-69 (1996).
- [10] D. Dong and G. F. Vandegrift, "Kinetics of dissolution of uranium metal foil by alkaline hydrogen peroxide", Nucl. Sci. Eng., 124, pp. 473-481 (1996).
- [11] F. Clarens, J. de Pablo, I. Casa, J. Gimenez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quinones, and A. M. Esparza, "The oxidative dissolution of unirradiated UO₂ by hydrogen peroxide as a function of pH", J. Nucl. Mater., 35, pp. 225-231 (2005).
- [12] S. M. Peper, L. F. Brodnax, S. E. Field, R. A. Zehnder, S. N. Valdez, and W. H. Runde, "Kinetic study of the oxidative dissolution of UO₂ in aqueous carbonate media", Ind. Eng. Chem. Res., 43, pp. 8188-8193 (2004).
- [13] J. N. Sharma, K. Bhattacharya, R. G. Swami, S. K. Tangri, and T. K. Mukherjee, "Studies of the kinetics of UO₂ dissolution in carbonate-bicarbonate medium using NaOCl as oxidant", J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 214(3), pp. 223-233 (1996).
- [14] Y. Kondo, M. Kubota, T. Abe and K. Nagato, "Development of partitioning method : Recovery and utilization of useful elements in SF (Literature survey)", JAERI-M 91-147 (1991).
- [15] J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th Edition, McGraw-Hill Book Co., New York (1979).
- [16] N. Asanuma, M. Harada, M. Nogami, K. Suzuki, T. Kikuchi, H. Tomiyasu, and Y. Ikeda, "Anodic dissolution of UO₂ Pellet containing simulated fission products in ammonium carbonate solution", J. Nucl. Sci. Technol., 43(3), pp. 255-262 (2006).
- [17] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker Inc. NY (1985).
- [18] C. F. Baes, Jr., and R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Robert E. Krieger Pub. Company, Malabar, Florida (1986).
- [19] S. Sunder, D. W. Shoesmith, and N. H. Miller, "Oxidation and dissolution of nuclear fuel UO₂ by the products of the alpha radiolysis of water", J. Nucl. Mater. 244, pp. 66-74 (1997).
- [20] N. Asanuma, H. Tomiyasu, M. Harada, Y. Ikeda, and S. Hasegawa, "Anodic dissolution of UO₂ in aqueous alkaline solutions", J. Nucl. Sci. Technol., 37(5), pp. 486-488 (2000).