

Evaluation of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ Carbonate Solution Stability

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 탄산염 용액의 안정성 평가

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

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon

이일희¹⁾, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

(Received April 14, 2011 / Revised June 03, 2011 / Approved June 29, 2011)

Abstract

This study was carried out to examine the stability of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ carbonate solution with aging time in the dissolving solution after oxidative dissolution of U by a carbonate solution, the Cs/Re filtrate after selective precipitation of Cs and Re (as a surrogate for Tc), and the acidification filtrate after precipitation of U by acidification, respectively. The compositions of dissolving solution were not changed with ageing time, and the selective precipitation of Re and Cs was also not affected without regard to the aging time of dissolving solution. The successive removal of Cs and Re from a carbonate dissolving solution was possible. However, the recovery yield of U by acidification was decreased with increasing the aging time of the dissolving solution and the Cs/Re-filtrate, respectively, because U was converted from the uranyl peroxocarbonato complex to the uranyltricarbonate in the solution aged for a long time. Accordingly, it is effective that a dissolving solution and a Cs/Re filtrate are treated within the aging of 7 days, respectively, in order to recover U more than 99%. On the other hand, the recovery of U was carried out in order of the oxidative dissolution of U→selective precipitation of Re and Cs→precipitation of U by acidification. Almost all of U and a part of FP were co-dissolved in oxidative dissolution step. Over 99% of Re and Cs from the FP co-dissolved with U could be removed by a TPPCl (tetraphenylphosphonium chloride) and a NaTPB (sodium tetraphenylborate), respectively. U was precipitated nearly 100% by acidification to pH 4. Therefore, it was confirmed that the validity of recovery of U by precipitation methods from a SF (spent fuel) in the $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ solution.

Key words : U, Cs, Tc, Carbonate solution, Oxidative dissolution, Selective precipitation, Acidification

요 약

본 연구는 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 탄산염 용액의 숙성시간에 따른 안정성을 U의 산화 용해액, Cs/Re의 선택적 침전 여과액 및 U의 산성화 침전 여과액으로 구분하여 검토하였다. 숙성시간에 따른 산화 용해액 내 조성 변화는 거의 없었으며, Cs/Re의 선택적 침전에도 아무 영향이 없이 산화 용해액으로부터 순차적으로 Re 과 Cs의 침전제거가 가능하였다. 그러나 U의 산성화 침전에서는 산화 용해액이나 Cs/Re의 선택적 침전

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

여과액을 장시간 동안 숙성시킬 경우 U이 uranyl peroxocarbonato complex에서 uranyltricarbonate로 일부 전환되어 U의 침전회수를 감소시켰다. 그러므로 99% 이상의 U을 회수하기 위해서는 산화 용해액 및 Cs/Re의 선택적 침전 여과액의 숙성시간을 각각 7일 이내에서 처리하는 것이 효과적이다. 그리고 SF의 산화/용해 → Cs과 Re(Tc)의 선택적 침전 → U의 산성화 침전 등을 순차적으로 수행하여, 산화/용해에서는 대부분의 U과 FP 중 일부가 함께 용해 되었으며, 함께 용해된 FP 중 Re과 Cs은 각각 TPPCl 및 NaTPB로 99% 이상을 침전제거할 수 있었다. 그리고 산성화 (pH 4) 침전에서는 U을 거의 100% 침전회수 하여 Na₂CO₃-H₂O₂ 탄산염 용액에서 침전법으로 SF로부터 U만의 회수 타당성을 확인하였다.

중심단어 : 우라늄, 세슘, 테크네튬, 탄산염 용액, 산화/용해, 선택적 침전, 산성화 침전

I. 서론

최근의 사용후 핵연료 (SF: Spent Fuel)의 관리 방안으로는 고준위 폐기물 (HLW : High Level radioactive Waste)의 부피 저감화 및 방사성 독성 제거에 의한 위해도 저감화로 최종 처분부지의 이용을 확대를 추진하고, 나아가서는 초우라늄 원소 (TRU : Transuranium)의 재활용 까지도 검토하고 있다 [1,2]. 이를 위해서는 우선적으로 SF의 대부분을 차지하고 있는 U (uranium)을 고순도로 분리하여 이를 저준위 폐기물 (LLW : Low Level radioactive Waste) 화하여 HLW의 처분 양을 대폭적으로 감용시켜야 한다. 그러나 SF로부터 U을 분리하기 위한 일반적인 화학처리에서는 Pu (Plutonium)의 발생으로 인하여 핵확산에 대한 저항성이 큰 문제점으로 대두되고 있으므로 본 연구팀에서는 이를 극복하기 위한 방안으로 고 알카리의 탄산염 매질에서 U의 산화/용해 및 침전 특성을 이용하여 SF로부터 U만을 회수하는 Fig. 1의 공정을 제시하여 [3,4] 이의 연구를 수행하고 있다.

이 공정은 SF의 산화/용해, Cs/Tc 선택적 침전제거, U의 산성화 (acidification) 침전회수, 산/알카리 회수 등 4개의 단위 공정 (unit process)으로 이루어져 있다 [4-7]. 우선 SF의 산화/용해 단계에서는 U이 H₂O₂가 함유된 고농도 알카리 탄산염 용액에서 매우 복잡한 uranyl peroxocarbonato complex 형태

로 용해되며 [4,8] 이때 TRU 및 대부분의 핵분열생성물 (FP: fission product)은 불용해 산화물 잔사나 가수분해 침전물로 존재하게 된다. 다음은 Cs/Tc 침전제거 단계로 SF의 산화/용해 단계에서 U과 함께 용해되는 일부 FP로부터 처분환경을 저해하는 Cs/Tc을 선택적으로 침전제거하며, U의 산성화 침전회수 단계는 Cs/Tc이 제거된 H₂O₂ 함유 탄산염 용액을 산성 영역으로 pH를 조정하여 U을 침전회수하는 것으로, 산성화 시 방출되는 CO₂ 가스는 CO₂ 흡수 탑에서 NaOH 용액에 의해 탄산염으로 회수되어 U 산화/용해 단계로 재순환된다. 마지막으로 산/알카리 회수 단계는 Na⁺ 이온 및 NO₃⁻ 이온과 몇몇 FP (불순물 이온) 등이 함유된 용액으로부터 양이온과 음이온 교환 막 (membrane)으로 구성된 전해투석 (electrodialysis)에 의해 HNO₃와 NaOH로 회수하여 전 단계인 U의 침전회수로 재순환 한다. 이와 같이 Fig. 1의 공정은 SF로부터 거의 2차 폐기물의 발생 없이 U만의 회수가 가능하며, TRU는 대부분의 FP와 함께 용액 내 불용해 침전물로 존재하게 되고, 사용염 (used salt)은 모두 재순환시켜 핵확산에 대한 보다 높은 저항성 유지 및 2차 폐기물 발생량을 대폭적으로 감소시킬 수 있는 친환경적 기술이 될 것으로 기대된다.

그러나 Fig. 1의 공정이 기술적으로 타당성을 갖기 위해서는 각 단위공정 별 기술개발도 중요하지만, 순차적 침전에 의해 각 단위공정 간 경계면 (inter phase)에서의 탄산염 용액의

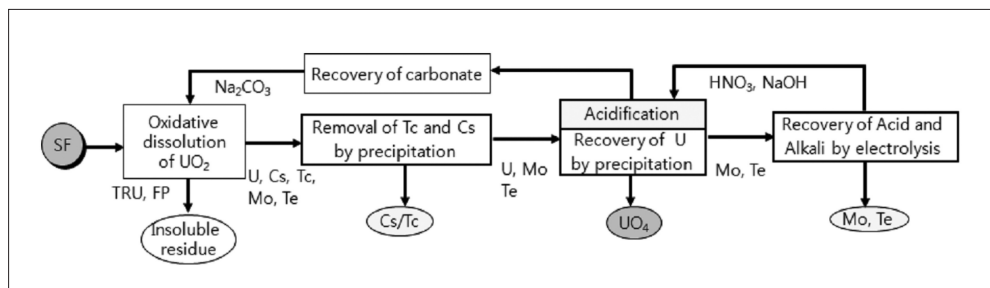


Fig. 1. Conceptual flow diagram for recovery of U in carbonate solution.

특성 및 조건 결정, 그리고 자체 분해되는 것으로 [9] 알려진 H₂O₂가 함유된 고 알칼리 탄산염 용액에서의 장기 안정성 평가 등이 요구된다. 그럼에도 불구하고 탄산염 용액에서의 U 또는 TRU 에 대한 산화/용해 및 침전 관련 연구는 대부분이 SF의 직접처분 시 중성 조건에서 지화학적 거동 규명 연구나 지하수 수준의 매우 낮은 탄산염 농도 하에서의 각 금속 이온에 대한 용해도 및 탄산염 착물 관련 연구 [10-12]가 대부분이고, 본 연구와 같은 고 알칼리 탄산염 농도에서의 연구나 산화분위기 탄산염 용액의 안정성 관련 연구는 거의 미미한 실정이다.

따라서 본 연구는 우선 Na₂CO₃-H₂O₂ 탄산염 계에서 Fig. 1의 기술 흐름도에 의거 SF의 산화/용해 → Cs/Re (Tc의 대체 원소)의 선택적 침전제 → U의 산성화 침전회수 등 각 단위 공정에서 배출되어 다음 공정의 공급용액으로 사용되는 용액 즉, SF의 산화 용해액 (dissolving solution), Cs/Re의 선택적 침전 여과액 (filtrate), U의 산성화 침전 여과액 등에 대한 숙성시간 (aging time)에 따른 안정성을 분석하고, 각 단위공정을 순차적으로 수행하여 SF로부터 U만의 회수 가능성을 평가하였다.

II. 실험

가. 모의용액 제조

모의용액의 조성은 탄산염 계에서 SF를 산화/용해 할 시 U과 함께 용해되는 [13-15] Cs, Re, Te, Mo 등이 함유된 5 성분 계로 구성하였으며, 기타 금속산화물은 탄산염 계에서 거의 용해되지 않아 고려하지 않았다 [13-15]. SF 산화 용해액은 모의 FP-산화물을 0.5 M Na₂CO₃-0.5 M H₂O₂ 용액으로 산화/용해한 후 여과한 용액 (이후 용해액으로 표기)으로, Cs/Re의 침전 여과액은 SF 산화 용해액에 각각 NaTPB (sodium tetraphenylborate) 및 TPPCl (tetraphenyl phosphonium chloride)을 첨가하여 Cs과 Re을 선택적으로 침전제거한 후 여과한 용액 (이후 Cs/Re-여과액으로 표기)으로, U 산성화 침전 여과액은 Cs/Re의 선택적 침전 여과액을 산성 조건에서 침전시켜 여과한 용액 (이후 산성화-여과액으로 표기)으로 각각 준비하였다. 이때 사용한 각 원소의 화합물 형태 및 조성과 SF에서 이들 원소의 존재비 (wt %)는 [16] Table 1과 같다.

여기서 Re은 용액에서 Tc과 유사한 화학적 성질로 Tc의 대체물질로 이용하였으며 [17-19], Cs의 경우는 산화물 형태의 시약을 구입할 수 없어 탄산염 형태의 시약으로 대체하여 사용하였고, 기타 Re, Mo, Te 및 U 등은 산화물 형태의 시약을

사용하였다. 한편 모의용액 제조 시 사용한 각 원소의 산화물 및 탄산염 화합물 등과 이를 산화/용해하기 위해서 첨가한 H₂O₂, Na₂CO₃ 및 Cs/Re 선택적 침전제로 사용한 NaTPB, TPPCl, 그리고 산성화 침전에 사용한 HNO₃ 등은 모두 특급 시약 (Aldrich, Acros Organics 및 Alfa Aesar 등에서 구입) 으로 추가의 정제과정 없이 직접 사용하였다.

나. 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 25±1℃, 400 rpm에서, 산화/용해는 2 시간, Cs/Re의 선택적 침전 및 산성화 침전은 각각 1 시간 동안 수행하였다. 우선 화학 저울 (Chemical balance, Precisa XT 320M, Precisa Instruments Ltd.)을 이용하여 정확히 칭량 (weighing)된 모의 FP-산화물 및 FP-탄산염 화합물을 온도, 교반속도 및 시간조절이 가능한 다중 교반기 (Multi hot plate stirrer, SuperNuova Multiplace, Barnstead/thermolyne)를 이용하여 ① 250 mL의 0.5 M Na₂CO₃-0.5 M H₂O₂ 용액에서 2시간 동안 산화/용해한 후 원심분리기 (Hanil-3, 한일 산업사)를 이용하여 고-액 분리한 용해액을 취하여 각 금속이온의 농도를 분석한다. ② 이 용해액에 침전제 NaTPB 및 TPPCl을 각각 첨가하여 1 시간 동안 Cs/Re의 선택적 침전을 시킨 후 원심분리기로 Cs/Re-여과액을 취하여 각 금속이온의 농도를 분석한다. ③ 마지막으로는

Table 1. Chemical composition and compounds of simulated solution.

Element	SF(wt %)	Oxidative dissolution		
		Compounds	weight, (g)	
U	95.610	UO ₂	7	
Fission Product	Cs	0.256	Cs ₂ CO ₃	0.313
	Tc(Re)	0.077	Re ₂ O ₇	0.101
	Mo	0.334	MoO ₂	0.445
	Te	0.048	TeO ₂	0.060

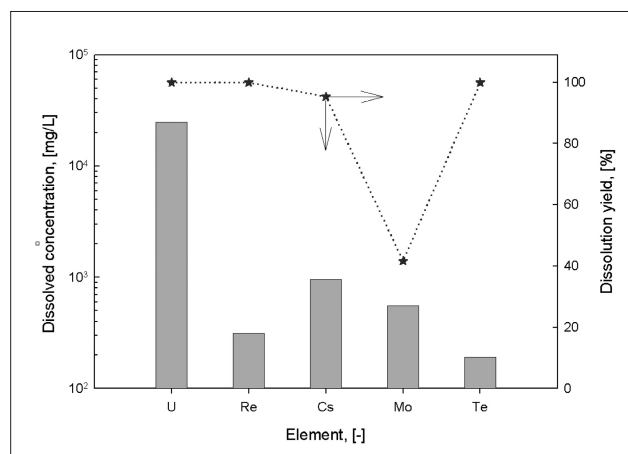


Fig. 2. Dissolved concentrations and dissolution yields of each element in the dissolving solution with 0.5M Na₂CO₃-0.5M H₂O₂.

Cs/Re-여과액에 다시 질산을 첨가하여 1 시간 동안 산성화 침전을 시킨 다음 원심분리기로 산성화-여과액을 취하여 각 금속이온의 농도를 분석한다. 이때 각각의 침전물에 있는 금속이온의 농도는 물질수지 (mass balance)에 의해 계산하였다.

다. 분석

Cs은 AA (Atomic Adsorption spectrophotometer, Perkin Elmer, Model: 3100)를 이용하여, 기타 U, Re, Mo, Te 등의 원소는 ICP (Inductive Coupled Plasma Spectrophotometer, Model : ISA Jobin-Yvon JY 50P and JY 38 Plus)를 이용하여 각각 농도를 분석하였다. 산화/용해, Cs/Re의 선택적 침전 및 산성화 침전 전후의 용액 내 pH 변화는 pH meter (ORION 820A+, Thermo Electronic Corporation)로 측정하였다. 그리고 Cs/Re의 선택적 침전 시 여과액에 잔존하고 있는 NaTPB 및 TPPCl의 농도는 UV/Vis spectrophotometer로 각각의 흡광도를 측정하여 분석하였다. 한편 각 원소의 용해율 (dissolution yields) 및 침전율 (precipitation yield)은 각각 식(1), 식(2)에 의해 계산 하였다

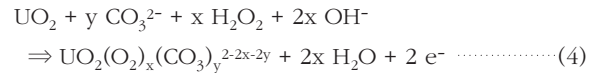
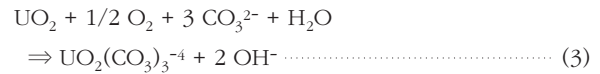
$$D(\%) = W_M / W_{M,i} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

$$P(\%) = (C_{M,i} - C_{M,c}) / C_{M,i} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

여기서 $W_{M,i}$ 및 W_M 는 각각 금속 이온의 초기 량 (g) 및 용해액 내 함유된 금속이온의 량 (g)를 의미하며, $C_{M,i}$ 및 $C_{M,c}$ 는 각각 침전 전 용액에 있는 금속이온의 농도 (mg/L) 및 침전 후 여과액에 함유되어 있는 금속이온의 농도 (mg/L)를 의미한다.

III. 결과 및 토의

Fig. 2에는 0.5 M Na₂CO₃-0.5 M H₂O₂ 용액에서 2 시간 동안 산화/용해된 Cs, Re, Mo, Te 및 U의 용해농도와 용해율을 나타내었다. Mo의 경우 용해속도가 매우 느려 [13] 약 41% 정도가 용해되는 것을 제외하고는 모두 거의 99% 이상이 용해 (Cs의 경우 약 95% 용해) 되었는데 이는 탄산염 용액에서 이들 산화물들의 높은 용해도 [13,14,20]에 기인한다. Cs의 경우 탄산염 용액에서 높은 용해도 (1,300 g/L 이상)를 가지고 있음에도 불구하고 [13] 95% 정도만이 용해되었다. 특히 U의 경우 H₂O₂가 없는 탄산염 용액 및 H₂O₂가 함유된 탄산염 용액에서 각각 다음 식에 의해 용해된다고 보고되고 있으며 [4,8,21],



H₂O₂ 함유 탄산염 용액에서 U의 용해도가 매우 높고, 용해속도가 빠르며 [5,14] 이때 U, Cs, Re, Mo, Te의 농도는 각각 24,685 mg/L, 953 mg/L, 312 mg/L, 556 mg/L, 192 mg/L 이었다.

Fig. 3은 Fig. 2의 Na₂CO₃-H₂O₂ 용해액의 숙성시간에 따른 U, Cs, Re, Mo 및 Te의 농도 변화를 나타내었다. 숙성시간 (최대 28 일)에 따른 각 원소의 농도 변화는 거의 없으며, 이때 용액 내 pH 변화는 10.9~11.2로 거의 일정하였다. 그리고 용액 내 H₂O₂의 농도 변화 또한 알카리 매질에서 H₂O₂의 급속한 자체분해 (self decomposition)에 기인하여 [9] 숙성시간 1 일 이내에서의 급격한 농도 감소를 제외하고는 1 일이 경과된 후부터는 5 mg/L 이하로 거의 변화가 없었다. D₁, D₂, D₇, D₁₄ 및 D₂₈ 은 각각 숙성시간 1 일, 2 일, 7 일, 14 일, 28 일이 경과된 용해액을 의미한다.

Fig. 4-(a)와 (b)는 Fig. 3의 D₇ 및 D₂₈의 용해액을 사용하여 0.003 M TPPCl 및 0.01 M NaTPB를 각각 첨가할 경우 각 원소의 침전율이다. TPPCl에 의해서는 Re 만이 ([TPPCl]/[Re]=1.76), NaTPB에 의해서는 Cs 만이 ([NaTPB]/[Cs]=1.45) 선택적으로 99% 이상 침전되고 있다. 이는 Mo, Te 등이 고농도 알카리 탄산염 용액에서 MoO₄⁻², TeO₂(OH)₄⁻² 로[22], U은 탄산염 용액에서는 UO₂(CO₃)₃⁻⁴로 [21], H₂O₂가 함유된 탄산염 용액에서는 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{2-2x-2y} [4,8]로 각각 존재하여 각각 1가의 음이온과 양이온으로 존재하는 NaTPB의 TPB과

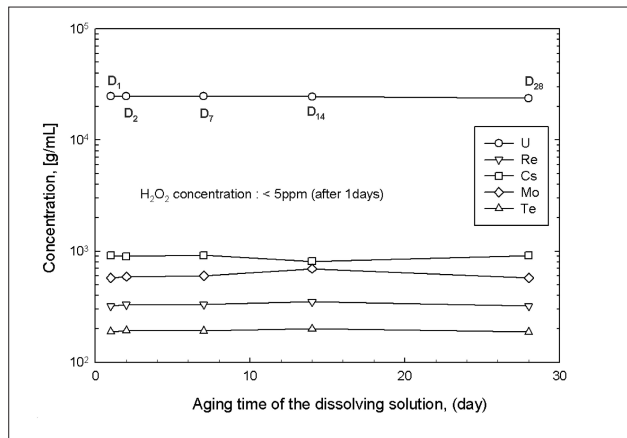
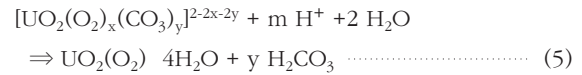


Fig. 3. Concentration changes of each element with aging time of the dissolving solution with 0.5M Na₂CO₃-0.5M H₂O₂.

TPPCL의 TPP^+ 과 거의 침전반응이 이루어지지 않기 때문이다. 그리고 Cs 및 Re 침전에 미치는 용해액의 숙성시간에 따른 영향이 거의 없는 것으로 보아, Cs/Re의 선택적 침전의 경우 용해액을 약 1 개월간 방치해도 별 문제가 없을 것으로 보인다.

Fig. 5는 Fig. 3의 D_7 의 용해액을 Cs/Re의 선택적 침전 없이 직접 산성화하였을 때 pH 변화에 따른 산성화-여과액 내 각 원소의 농도 및 U의 침전율이다. 산성화의 pH 조정은 용해액에 강 질산을 소량 첨가하여 수행하였으며, 1 시간 동안 침전시켰다. U의 경우 pH 8 이상에서는 산성화-여과액의 농도가 초기 주입용액의 농도와 거의 변화가 없어 전혀 침전이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이는 이 영역에서 U의 용해도가 초기 U 농도 보다 높기 때문이다. 그리고 pH 6 이하에서는 산성화-여과액 내 농도가 급격히 감소하여 pH 4에서 약 8 mg/L 되어 거의 100%의 U이 침전되었다. 이때 U 침전물은

다음과 같은 반응식에 의해 $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 침전되며 [7]



이의 용해도는 매우 낮아 ($K_{sp}=1.34 \times 10^{-3}$) [23] U을 uranium peroxide (UO_4)로 완전히 회수 할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 pH 4 이하에서는 다시 U 침전물이 재 용해되어 산성화-여과액 내 U의 농도가 증가하여 pH 1 에서는 478 mg/L 으로 약 98%가 침전되었다. 한편 U과 함께 용해 되는 Cs, Re, Mo, Te 중에서 Re과 Te는 pH 변화 (pH 1~12 범위)에 무관하게 산성화-여과액 내 농도가 초기 주입용액의 농도와 거의 변화가 없어 전혀 침전이 일어나지 않고 있다. 그러나 Cs과 Mo의 경우는 pH 4 이상에서는 초기 농도와 거의 변화가 없어 침전이 일어나지 않았으나, pH 3 이하에서는 Mo, Cs 등이 부분침전 되며, pH 1 에서는 산성화-여과액 내 이들의 농도가 각각 318 mg/L, 900 mg/L로 약 43%, 6%가 침전되어 U과 공침됨을 보여주고 있다. 이는 낮은 pH 영역에서 이들의 용해도가 감소된데 기인한다. 이로부터 탄산염 용액 계에서 산성화 침전에 의해 U을 효과적으로 침전회수하기 위해서는 pH 3~4 에서 조업하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 6-(a)와 (b)는 각각 Cs/Re-여과액으로 U의 산성화 침전 (pH 4)을 시킬 경우 Cs/Re-여과액의 숙성시간에 따른 산성화-여과액 내 각 원소의 농도 및 U의 침전율을 나타내었다. 여기서 Cs/Re-여과액은 각각 Fig. 3의 D_1 및 D_7 의 용해액에 0.003 M TPPCL과 0.01 M NaTPB를 순차적으로 첨가하여 Re과 Cs을 선택적으로 침전제거한 후 여과한 용액이다. D_1 의 용해액을 사용한 경우 (Fig. 6-(a)) Cs/Re-여과액의 숙성시간에 따른 Re과 Cs은 TPPCL과 NaTPB에 의한 선택적 침전제거 단계를 미리 거쳐 각각 1 mg/L 이하가 존재하고 있으며, Mo와 Te은 각각 595 ± 45 mg/L, 195 ± 5 mg/L로 실험 오차 범위에서 변화하고 있어, 산성화 침전에 의해 이들 원소가 침전되지 않음을 알 수 있다. 그러나 U은 Cs/Re-여과액의 숙성시간에 증가에 따라 7 일 이내에서는 10 mg/L 이하로 아무 문제없이 99.9% 이상의 U을 회수할 수 있으나, 7 일 이후부터는 급격히 증가하여, 숙성시간 28 일에서는 957 mg/L로 96.1%의 U을 회수할 수 있었다. 반면에 D_7 의 용해액을 사용한 경우는 (Fig. 6-(b)) Cs/Re-여과액의 숙성시간 7 일 (총 숙성시간은 용해액 숙성시간 7일에 Cs/Re-여과액 숙성시간 7일로 총 14일)에서 126 mg/L로 99% 이상의 U의 회수가 가능하나, 숙성시간 28 일 (총 숙성시간 35일)에서는 1,876

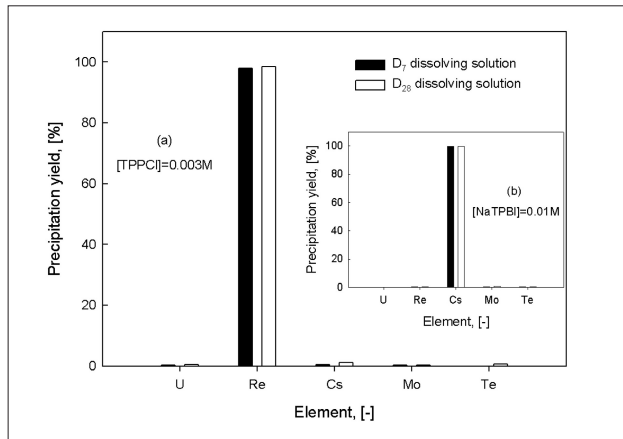


Fig. 4. Precipitation yields of each element with 0.003M TPPCL (a) and 0.01M NaTPB (b) in the dissolving solution aged for 7 days and 28 days.

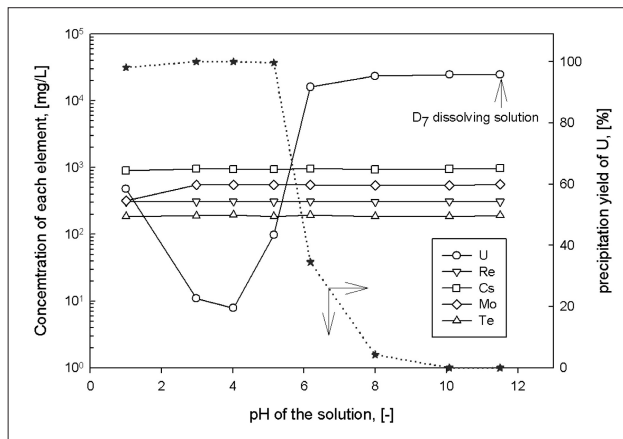


Fig. 5. Concentrations of each element in the acidification-filtrate after precipitation of U, and precipitation yields of U with pH of the solution.

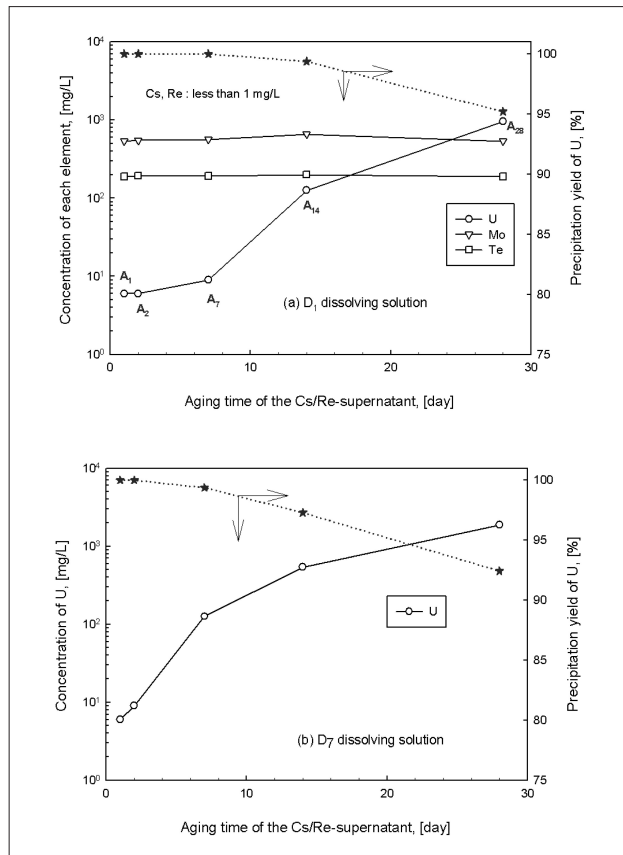


Fig. 6. Concentrations of each element in the acidification-filtrate after precipitation of U with aging time of the Cs/Re-filtrate generated from D₁ (a) and D₇ (b) dissolving solution.

mg/L로 92.4%의 U이 회수되었다. U의 회수율 측면에서는 모두 양호한 것 같으나, 이는 초기 용해액 내 U 농도가 24.6 g/L로 매우 큰데 기인한다. 이로부터 용해액으로부터 U을 산성화 침전으로 회수할 경우 탄산염 용액의 숙성시간에 많은 영향을 받음을 알 수 있으며, 숙성시간을 좀 더 장시간 경과 시키면, U의 침전회수율이 더 떨어질 것으로 보인다.

Fig. 7에는 용해액이나 Cs/Re-여과액의 숙성시간 증가에 따라 U의 산성화 침전이 감소되는 원인을 규명하기 위한 것으로 0.2 g의 UO₂를 0.5M Na₂CO₃-0.5M H₂O₂ 용액 30 mL에 용해하여 숙성시간 변화에 따른 우라늄의 UV 스펙트럼을 나타내었다. 숙성시간 7 일까지는 uranyl peroxocarbonato complex (UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{2-2x-2y})의 전형적인 형태를 유지하고 있으나, 8 일이 경과된 후 부터는 435, 448, 462 nm에서 absorbance peak가 나타나는 [8] uranyltricarbonate (UO₂(CO₃)₃⁻⁴)로 전환됨을 알 수 있다. 따라서 Fig. 6의 U 산성화-여과액 내 U 농도가 숙성시간에 따라 급격히 증가된 것은 uranyl peroxocarbonato complex의 일부분이 uranyltricarbonate로 전환되어 U이 산성화 침전에 의해

UO₄로 침전되지 않고 U 이온상태로 용액 내 여전히 존재하는 데 기인하는 것 같다. 따라서 SF로부터 99% 이상의 U을 회수하기 위해서는 용해액 및 Cs/Re-여과액의 숙성시간을 각각 7 일 이내 (용해액으로부터 총 14일 이내)에서 처리하는 것이 효과적이다.

Fig. 8은 U이 회수된 후 산성화-여과액이 다음 공정인 탄산염 회수공정으로 이송할 경우의 숙성시간을 검토하기 위한 것으로 Fig. 6-(a)의 A₁, A₂, A₇, A₁₄ 및 A₂₈의 산성화-여과액을 대상으로 숙성시간에 증가에 따른 U의 농도 변화를 나타내었다. 여기서 A₁, A₂, A₇, A₁₄, A₂₈의 산성화-여과액은 각각 숙성시간 1 일, 2 일, 7 일, 14 일 및 28 일이 경과된 Cs/Re-여과액 (숙성시간 1 일 D₁의 용해액을 사용하여 Cs/Re의 선택적 침전 수행)을 산성화 (pH 4)하여 준비하였다. A₁, A₂, A₇의 산성화-여과액의 경우 U의 농도가 10 mg/L 이하로 숙성시간에 따른 U의 농도 변화가 분석오차 범위에서 거의 일정하였으며, 28일이 경과 후에도 용액의 안정성

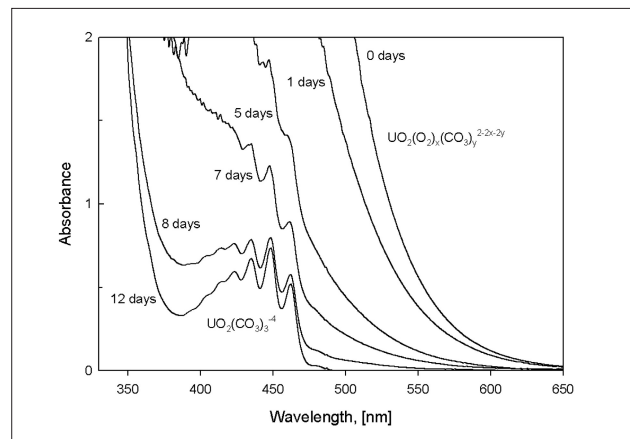


Fig. 7. UV visible absorbance spectra of U with aging time of the dissolving solution by 0.5M Na₂CO₃-0.5M H₂O₂.

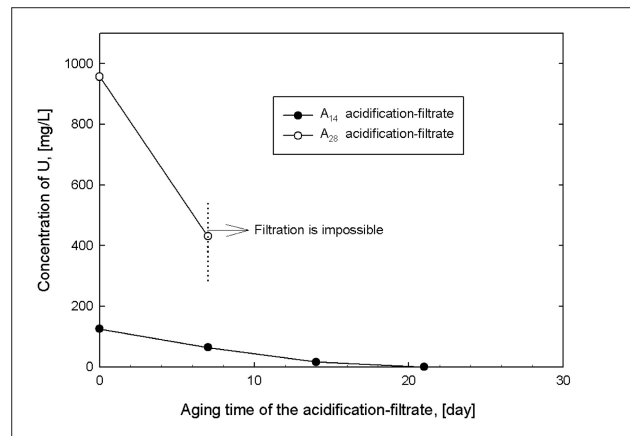


Fig. 8. Changes of U concentration with aging time of the acidification-filtrate after precipitation of U at pH 4.

을 유지하고 있었다. 반면에 A_{14} 의 산성화-여과액의 경우는 U의 농도가 120 mg/L이며, 숙성시간 증가에 따라 다소 침전되어 농도가 감소하여 14 일이 경과된 후에는 약 10 mg/L 까지 감소하나 이의 고-액 분리에 별 영향이 없었으며, U의 산성화 침전회수의 다음 공정인 산/알카리 회수 단계로 이송하는 데 별 문제가 없을 것으로 판단된다. 그러나 A_{28} 의 산성화-여과액의 경우는 U의 농도가 960 mg/L로, 숙성시간에 따라 상당량의 U이 재침전 되어 7 일이 경과된 후에는 430 mg/L 까지 U의 농도가 급격히 감소하고 있으며, 특히 이 경우 침전된 U의 고-액 분리가 매우 힘들어 다음 단계로의 이송이 거의 불가능하였다. 이와 같이 재침전 되는 원인 규명은 수행하지 못했지만 탄산염 계에서 SF를 산화/용해하여 U를 99% 이상 효과적으로 침전회수 하고자 할 경우 산화용해액에서부터 산성화 침전까지는 최대 14 일 이내에서 수행하는 것이 효과적이다. 이 경우 산성화 침전에서 다음 단계로 장시간 (약 28 일)이 경과된 후에 이송해도 별 문제가 없을 것으로 보인다.

Fig. 9는 Fig. 1의 공정을 순차적으로 수행한 것으로, 우선 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 로 산화/용해한 용해액에, 다음은 이 용해액에 0.003 M TPPCI에 의한 Re과 0.01 M NaTPB에 의한 Cs이 각각 선택적으로 침전제거 된 Cs/Re-여과액에, 다음은 이 여액을 pH 4로 산성화 침전한 후의 산성화-여과액에 각각 함유되어 있는 각 원소의 농도와 순차적으로 단위공정을 거친 후의 각원소의 최종 제거 및 회수율이 나타나 있다. 이때 용해액 및 Cs/Re-여과액의 숙성시간은 각각 7 일 이었다. U의 경우 거의 100% 회수되며, Cs 및 Re은 각각 99% 이상 제거가 가능함으로써 본 연구팀에서 제시한 SF로부터 U 만을 산화/용해하여 회수할 수 있는 Fig. 1의 공정 흐름도의 기술적 타당성을 확인할 수 있었다. 그리고

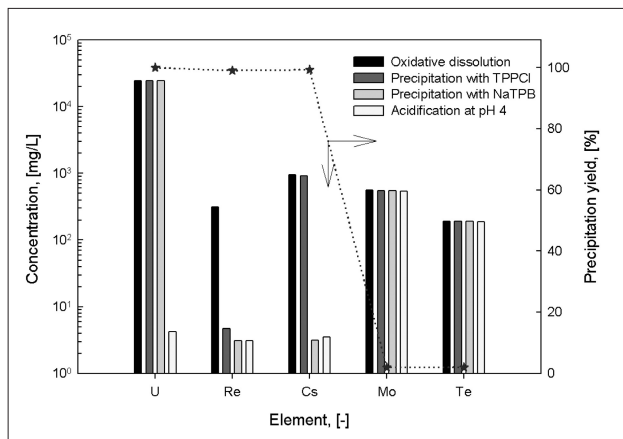


Fig. 9. Changes of concentration and precipitation yield of each element in the dissolving solution, Cs/Re-filtrate and the acidification-filtrate with the sequential step suggested by this study.

TPPCL에 의한 Re의 선택적 침전 후 NaTPB에 의한 Cs의 침전을 수행한 것은 실제 SF 내 Cs과 Tc의 함량 (wt %)이 각각 0.256%, 0.077%로 [16] Cs이 Tc 보다 약 4 배 정도 많기 때문이다. 즉, TPPCL에 의한 Re(/Tc) 침전의 경우 저 농도의 TPPCL (0.003 M)로 Re을 모두 제거할 수 있으며, 이로 인하여 Re 침전 여과액 내 TPPCL의 함량이 매우 낮으며 (약 0.0013 M 정도), 이는 다음 NaTPB에 의한 Cs 침전 시 사용하는 NaTPB 농도 (약 0.01 M) 보다 훨씬 적어 $\text{Na}^+\text{TPB}^- - \text{TPP}^+\text{Cl}^-$ 간에 착물이 형성된다고 할지라도 남아있는 NaTPB로 충분하게 Cs을 침전제거할 수 있기 때문이다. 반대로 Cs을 0.01 M의 NaTPB로 먼저 침전 시키는 경우 Cs 침전액 내 NaTPB의 양은 약 0.003 M 정도가 존재하는데 이는 다음 TPPCL에 의한 Re 침전 시에서 사용되는 TPPCL 농도 (약 0.003 M)과 거의 비슷한 값으로 $\text{Na}^+\text{TPB}^- - \text{TPP}^+\text{Cl}^-$ 간의 착물 형성에 전량이 소모되어 실제로 Re의 침전에는 전혀 기여하지 못하고 있어 과량의 TPPCL이 필요하기 때문이다.

IV. 결론

탄산염 용액 ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$)의 숙성시간에 따른 안정성과 SF부터 U만의 침전회수 가능성을 평가하였다. $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 용액의 안전성은 각 단위 단계에 주입용액으로 사용되는 U의 산화 용해액, Cs/Re 침전 여과액, 산성화 침전 여과액으로 구분하여 검토하였다. 숙성시간에 따른 용해액 내 조성 변화는 거의 없었으며, Cs/Re의 선택적 침전에 미치는 영향 또한 아무 영향이 없이, 순차적으로 Re과 Cs을 침전제거 시킬 수 있었다. 그러나 U의 산성화 침전회수에서는 용해액이나 Cs/Re-여과액을 장시간 숙성시킬 경우 용액 내 함유되어 있는 U이 uranyl peroxy carbonate complex에서 uranyltricarboxylate로 일부 전환되어, U의 침전을 감소시키므로 99% 이상의 U을 회수하기 위해서는 용해액 및 Cs/Re-여과액의 숙성시간을 각각 7 일 이내 즉, 탄산염 용해액으로부터 총 14 일 이내에 처리하는 것이 효과적이다. 그리고 U의 산화/용해 → Cs과 Re(/Tc)의 선택적 침전 → U의 산성화 침전 등을 순차적으로 수행하여, 산화/용해에서는 대부분의 U과 FP 중 일부가 함께 용해 (Cs, Re, Te 등은 전량 용해. Mo는 일부분 용해) 되었으며, 함께 용해된 FP 중 TPPCL에 의한 Re을 침전시킨 후, NaTPB로 Cs을 침전하여 각각 99% 이상 침전제거할 수 있었다. 그리고 산성화 (pH 4) 침전에서 U을 거의 100% 침전회수 하여 탄산염 계에 의한 SF로부터 U

만의 침전회수 기술의 타당성을 확인하였다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] Report to Congress, "DOE Spent Nuclear fuel recycling program plan", US Department of Energy, (2006).
- [2] "The challenges and directions for nuclear energy policy in Japan, Japan's nuclear energy national plan", Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Japan (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)., A process for recovering isolated uranium from spent nuclear fuel using a highly alkaline carbonate solution", US Patent Application No. 12/337599 (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] E. H. Lee, J. K. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang, J. H. Yoo and K. W. Kim, "Selective removal of Cs and Tc by precipitation from the simulated FP co-dissolved with U in Na₂CO₃-H₂O₂ solution", J. Radioanal. Nucl. Chem. 284 (2), pp. 387 (2010).
- [6] K. W. Kim, Y. H. Kim, S. Y. Lee, E. H. Lee, K. C. Song and K. Song, "Study on Electrolytic recoveries of carbonate salt and uranium from a uranyl peroxy carbonate complex solution generated from a carbonate leaching process", Ind. Eng. Chem. Res. 48, pp. 2085-2092 (2009).
- [7] K. W. Kim, Y. H. Kim, S. Y. Lee, J. W. Lee, K. S. Joe, E. H. Lee, J. S. Kim, K. Song and K. C. Song, "Precipitation characteristics of uranyl ion at different pHs depending on the presence of carbonate ions and hydrogen peroxides", Environmental Sci. Tech., 43, pp. 2355-2361 (2009).
- [8] 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).
- [9] G. S. Goff, I. F. Brodnax, M. R. Cisneros, S. M. Peper, S. E. Field, R. A. Zender, N. V. Scott and W. Rende, "First identification and thermodynamic characterization of the ternary U(VI) species, UO₂(O₂)(CO₃)₂²⁻ in UO₂-H₂O₂-K₂CO₃ solutions", Inorg. Chem., 47, pp. 1984-1990 (2008)
- [10] 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).
- [11] 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).
- [12] D. L. Clark, D. E. Hobart and M. P. Neu, "Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry", Chem. Rev. 95, pp. 25-48 (1995).
- [13] E. H. Lee, J. G. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang, J. H. Yoo and K. W. Kim, "The oxidative dissolution behaviors of fission products in a Na₂CO₃-H₂O₂ solution", J. Radioanal. Nucl. Chem., 281, pp. 339-346 (2009).
- [14] E. H. Lee, J. G. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang, J. H. Yoo and K. W. Kim, "The characteristics of an oxidative dissolution of simulated fission product oxides in (NH₄)₂CO₃ solution containing H₂O₂", J. Korean Radioactive Waste Soc., 7(2), pp. 93-100 (2009).
- [15] E. H. Lee, J. G. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang

- and K. W. Kim, "Precipitation behaviors of Cs and Re(/Tc) by NaTPB and TPPCl from a simulated fission products-($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ solution)", J. Korean Radioactive Waste Soc., 8(2), pp. 115-122 (2010).
- [16] 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).
- [17] 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. Tech., 120, pp. 198-210 (1997).
- [18] N. Asanuma, M. Harada, Y. Ikeda, and H. Tomiyasu, "New approach to nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions", J. Nucl. Sci. Tech., 38(10), pp. 866-871 (2001).
- [19] G. W. Leddicotte, "The radiochemistry of Rhenium", Oak Ridge National Laboratory, National Academy of Sciences-National Research Council, (1961).
- [20] J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th Edition, McGraw-Hill Book Company, (1979).
- [21] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konigs, R. J. Lemire, A. B. Muller. C. N. Trung and H. Wanner, "Thermodynamics of uranium", Elsevier Science Publishing Company Inc., Amsterdam, (1992).
- [22] C. F. Baes, Jr. and R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Robert E. Krieger Pub. Company, Malabar, Florida (1986).
- [23] P. Debets, "X-ray diffraction data on hydrated uranium peroxide" J. Inorg. Nucl. Chem., 35, pp. 727-730 (1963).