

**탄산염 계에서 FP 산화물의 산화-용해
침출 연구**

A Study on the Oxidative-dissolution Leaching of
Fission Product Oxides in the carbonate solution

한 국 원 자 력 연 구 원

제 출 문

한국 원자력 연구원장 귀하

본 보고서를 2009년도 “악티나이드 위해도 저감화 기술개발” 과제의 기술보고서로 제출합니다.

2009. 7.

KAERI

주 저 자 : 이 일 희

공 저 자 : 김 광 욱

임 재 관

정 동 용

양 한 범

조 기 수

서 희 승

김 연 화

이 세 윤

요 약 문

I. 제목 : 탄산염 계에서 FP 산화물의 산화-용해 침출 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구는 알카리 탄산염 매질 계에서 저온 산화용해-침출 및 침전 기술을 사용하여 SF로부터 TRU를 포함한 대부분의 FP 핵종은 침전 고형물로 불용해시키면서, U만을 선택적으로 산화-용해 침출시키는 시스템 개발에서 필요한 U과 공침출 되는 FP의 산화-용해 침출 특성 규명이 요구된다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 12 성분의 모의 FP-산화물 (simulated fission products oxide)을 대상으로 각각 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 탄산염 용액에서 SF를 산화/용해 할 시 U과 함께 공용해 되는 FP의 산화/용해 침출 특성을 탄산염 용액의 농도 및 용해시간 변화, 다양한 산화제에 따른 산화제 농도 및 산화시간 변화 그리고 용해 후 탄산염 용액의 pH 변화 등에 따른 FP의 용해율로 평가하였다.

IV. 연구개발 결과

FP-산화물을 산화/용해 침출할 때 FP의 최소 용해 침출을 위한 산화제로는 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 탄산염 용액 모두 H_2O_2 가 가장 우수하였다. 0.5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-0.5M H}_2\text{O}_2$ 계에서 용해 침출되는 원소로는 Re, Te, Cs, Mo 등이었으며, 용해 시간 2시간에서 Re 및 Te은 $98\pm 2\%$, Cs은 $93\pm 2\%$, Mo(IV)는 $26\pm 3\%$ 가 용해되었다. Re, Te 및 Cs의 용해 반응은 각각 Na_2CO_3 탄산염 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 H_2O_2 의 함유 여부에 관계없이 매우 빠르게 이루어졌으며, Na_2CO_3 농도 및 H_2O_2 의 농도 증가에 따라 거의 영향을 받지 않았다. 반면에 Mo(IV)는 H_2O_2 에 의한 산화/용해로 매우 느리게 진행되었다. 그리고 용액 내 pH는 FP-산화물의 용해에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 U의 산화/용해 침출 시 FP의 공용해를 방지하기 위해서 pH 10~12 정도에서 수행하는 것이 효과적이었다. 반면에 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-0.5 M H}_2\text{O}_2$ 계에서 U과 함께 산화/용해 침출되는 원소로는 Re, Te, Cs, Mo 등이고, 2시간 용해에서 Re과 Te은 각각 $98\pm 2\%$, Cs은 $94\pm 2\%$, Mo는 $29\pm 2\%$ 가 용해되었다. Re, Te 및 Cs의 용해는 각

각 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 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 느리게 일어나고, 4시간 용해에서 약 33 %가 용해되었다. 그리고 용액 내 pH는 FP-산화물의 용해에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 U의 산화/용해 침출시 FP의 공용해를 방지하기 위해서 pH 9~10에서 수행하는 것이 효과적이었다. 0.5 M Na_2CO_3 -0.5M H_2O_2 계와 비교하여 용해 원소 및 속도는 거의 비슷하였으나, 용해량은 다소 많이 용해되었다.

V. 연구개발 결과 활용계획

본 연구개발 결과는 탄산염 용액에서의 U 만을 산화/용해 침출시키는 공정개발이나 U와 공용해되는 처분 환경 저해 핵종 (Tc, Cs 등)을 제거하기 위한 공정개발에 중요한 기초 자료로 활용될 것이다.

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features a stylized atomic symbol with three orbiting electrons and the acronym 'KAERI' in large, bold, grey capital letters below it.

KAERI

SUMMARY

I. Project Title : A Study on the Oxidative-dissolution Leaching of Fission Product Oxides in the carbonate solution

II. Objective and Importance of the Project.

The purpose of this research project is to develop a system for the reduction of actinide radiotoxicity by using only oxidative-dissolution leaching and precipitation techniques in an alkaline carbonate media, as a new concept to manage the spent nuclear fuel (SF), where the uranium (U) is dissolution-leached alone from a SF in a carbonate media, while the TRU oxides and most of the fission products (FP) remain undissolved. Therefore, this study has focused on the examination of an oxidative-dissolution leaching of FP which accompanies that of U in a carbonate solution.

III. Scope and Contents of Project

This study was carried out to investigate the characteristics of an oxidative-dissolution leaching of FP co-dissolved with U in a carbonate solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, respectively. Simulated FP-oxides which contained 12 components have been added to the solution to examine their dissolution characteristics. The oxidative-dissolution yields of the FP were evaluated with the kinds of carbonates and oxidants, the dissolution time and oxidation time as well as a variation of the carbonate concentration and the pH of the dissolved solution.

IV. Result of Project.

It was found that H_2O_2 was an effective oxidant to minimize the dissolution of FP in a carbonate solution. At 0.5M $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-0.5M H}_2\text{O}_2$ solution, such elements as Re, Te, Cs and Mo(IV) were dissolved by yields of $98\pm 2\%$, $98\pm 2\%$, $93\pm 2\%$, and $26\pm 3\%$, respectively for 2 hours. Among those components, Re, Te and Cs were completely dissolved within 10~20 minutes without regard to the concentrations of Na_2CO_3 and H_2O_2 due to the

higher solubility in Na_2CO_3 solution with and without H_2O_2 . However, Mo(IV) was slowly dissolved by an oxidative dissolution with H_2O_2 . pH of dissolved solution revealed the greatest influence on the dissolution yields of the FP oxides, exhibiting the most effective pH condition in the range of 10~12 in order to create a considerable suppression of the co-dissolution of FP during the oxidative dissolution of U.

On the other hand, 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.

V. Proposal for application

All the results obtained this study could be used for the development of a process for an oxidative-dissolution leaching of U alone from a SF and the removal of environmentally-detrimental elements, such as Tc and Cs, from a co-dissolved solution with U.

Contents

Chapter 1. Introduction.	1
Chapter 2. Current Status.	4
Chapter 3. R & D Contents and Results.	6
Sect. 1. Fission Product.	6
1. Chemical State of FP.	6
2. Chemical Composition of FP in SF.	9
3. Solubility of FP-compound.	10
Sect. 2. Experimental.	16
1. Simulated FP-Oxides.	16
2. Experimental Procedure.	17
3. Analysis.	17
Sect. 3. Results and Discussion.	18
1. Oxidative-dissolution Leaching of FP in Na ₂ CO ₂ -H ₂ O ₂ System.	18
2. Oxidative-dissolution Leaching of FP in (NH ₄) ₂ CO ₂ -H ₂ O ₂ System.	35
Sect. 4. Conclusions	51
Chapter 4. Contribution.	54
Chapter 5. Application of Results.	55
Chapter 6. References.	56

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황	4
제 3 장 연구개발 내용 및 결과	6
제 1 절 FP	6
1. FP의 화학적 상태	6
2. SF 내 FP의 조성	9
3. FP의 용해도	10
제 2 절 실험	16
1. 모의 FP 산화물	16
2. 실험 방법	17
3. 분석	17
제 3 절 실험 결과 및 토의	18
1. $\text{Na}_2\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 계에서의 FP 산화/용해 침출 거동	18
2. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 계에서의 FP 산화/용해 침출 거동	35
제 4 절 결 언	51
제 4 장 연구개발의 대외기여도	54
제 5 장 연구개발 결과 활용계획	55
제 6 장 참 고 문 헌	56

그림 목 차

Fig. 1.	Conceptual flow diagram for an oxidative-dissolution of Uranium alone from a spent fuel in a carbonate solution proposed by this study.	2
Fig. 2.	The chemical state of the fission products in oxide fuels.	7
Fig. 3.	Relative partial molar Gibbs free energies for oxygen of the FP-oxide and of UO_{2+x} , and $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2+x}$. d: oxide decomposes, sb : oxide sublimes.	8
Fig. 4.	Concentration and dissolution rates of each component of spent fuel for a leaching test with 0.01 M $NaHCO_3$ under oxidizing conditions. (flow rate : 0.1 mL/min).	14
Fig. 5.	Dissolution yields of the simulated FP-oxides in carbonate solutions containing 0.5 M H_2O_2 for 2 hr-dissolution.	19
Fig. 6.	Solubility of the simulated FP-oxides in the H_2O , H_2O_2 , Na_2CO_3 and $Na_2CO_3+H_2O_2$ solutions.	21
Fig. 7.	Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Re_2O_7 and MoO_2 in various carbonate solutions containing 0.5 M H_2O_2	22
Fig. 8.	Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the concentration of Na_2CO_3 in the x M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 solution for 2 hr-dissolution.	24
Fig. 9.	Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the concentration of Na_2CO_3 in the x M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 solution (less than 0.1 M Na_2CO_3) for 2 hr-dissolution.	25
Fig. 10.	Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Re_2O_7 and MoO_2 for different Na_2CO_3 solutions containing 0.5M H_2O_2	26
Fig. 11.	Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Cs_2CO_3 , Re_2O_7 , TeO_2 and MoO_3 in 0.5 M Na_2CO_3 -0.5M H_2O_2 solution.	27
Fig. 12.	Dissolution yields of the simulated FP-oxides with various oxidants in the 0.5 M Na_2CO_3 solution for 2 hr-dissolution.	29
Fig. 13.	Effect of the oxidation time on the dissolution yields of Re_2O_7 and MoO_2 in several oxidants containing the 0.5 M Na_2CO_3 solution.	30

Fig. 14. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the concentration of H_2O_2 in the 0.5 M Na_2CO_3 -x M H_2O_2 solution for 2 hr-dissolution.	31
Fig. 15. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the pH of the dissolved solution in the 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 solution for 2 hr-dissolution.	33
Fig. 16. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the pH of the dissolved solution in the 0.5 M $NaHCO_3$ -0.5 M H_2O_2 solution for 2 hr-dissolution.	36
Fig. 17. Solubility of the simulated FP-oxides in the H_2O_2 , $(NH_4)_2CO_3$ and $(NH_4)_2CO_3+H_2O_2$ solutions.	37
Fig. 18. Dissolved concentration and dissolution yields of the simulated FP-oxides in 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ -0.5 M H_2O_2 solution for 2 hr-dissolution.	38
Fig. 19. Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Re_2O_7 and MoO_2 in various carbonate systems containing 0.5 M H_2O_2	40
Fig. 20. Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Cs_2CO_3 , Re_2O_7 and TeO_2 in 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ -0.5 M H_2O_2 solution.	41
Fig. 21. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with concentration of $(NH_4)_2CO_3$ in x M $(NH_4)_2CO_3$ -0.5 M H_2O_2 solution for 2 hr-dissolution.	42
Fig. 22. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with concentration of $(NH_4)_2CO_3$ in x M $(NH_4)_2CO_3$ -0.5 M H_2O_2 solution (less than 0.1 M $(NH_4)_2CO_3$) for 2 hr-dissolution.	44
Fig. 23. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with various oxidants in 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ solution for 2 hr-dissolution.	45
Fig. 24. Effect of oxidation time on dissolution yields of Re_2O_7 and MoO_2 in 0.5 M $(NH_4)_2CO_3$ solution with kinds of oxidants.	46
Fig. 25. Dissolution yields 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 2hr-dissolution.	48

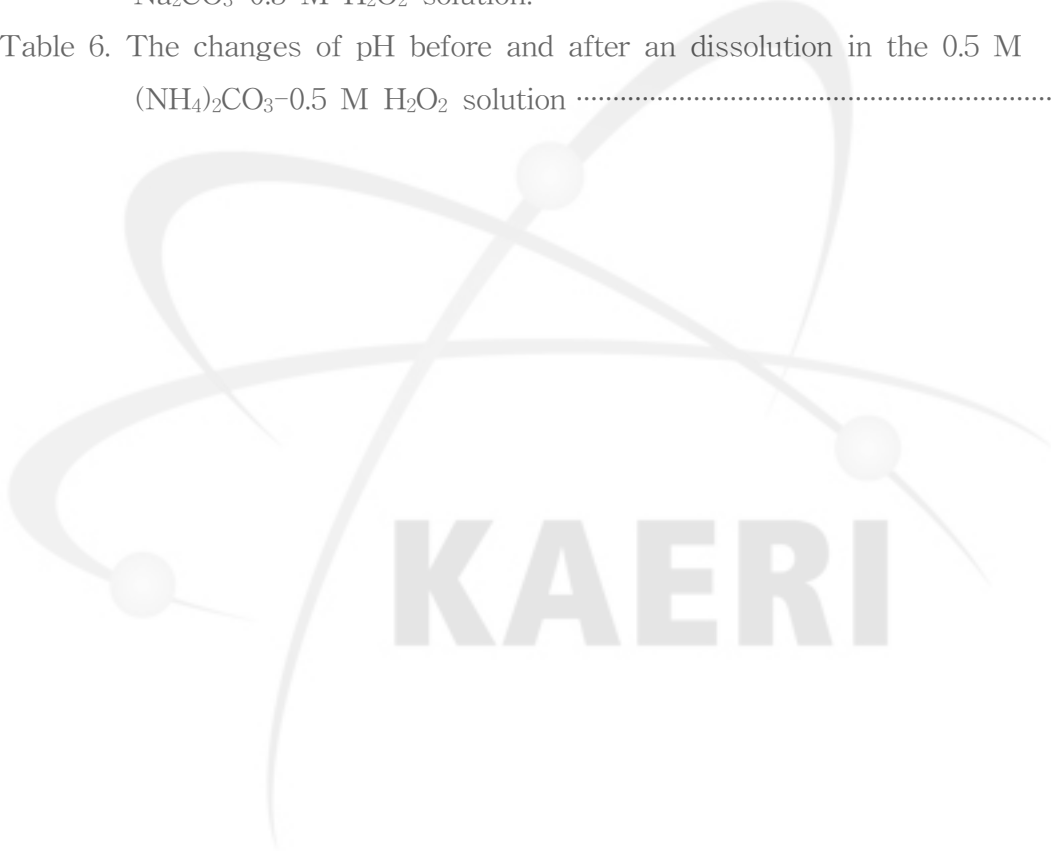
Fig. 26. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the pH of dissolved solution in 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 solution for 2hr-dissolution. 50

Fig. 27. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the pH of dissolved solution in 0.5 M NH_4HCO_3 -0.5 M H_2O_2 solution for 2hr-dissolution 52



표 목 차

Table 1. Chemical compositions of Spent Fuel.	9
Table 2. Solubility of FP-metal, FP-Oxide and FP-carbonate compound.	11
Table 3. Redox potentials.	15
Table 4. Chemical composition and compounds of the SFPO.	16
Table 5. The changes of the pH before and after dissolution in the 0.5 M Na ₂ CO ₃ -0.5 M H ₂ O ₂ solution.	34
Table 6. The changes of pH before and after an dissolution in the 0.5 M (NH ₄) ₂ CO ₃ -0.5 M H ₂ O ₂ solution	49



제 1 장 서 론

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. 그러나 최근에는 최종 처분부지의 이용율을 확대시키기 위하여 고준위 폐기물의 부피 저감화 및 방사성 독성 제거에 의한 위해도 저감화 차원에서 추진되고 있으며, 나아가서는 TRU (Transuranium)의 재활용 까지도 검토하고 있다 [1-3].

부존자원이 없어 원자력을 주 에너지원 이용하고 있는 우리나라의 경우 HLW (SF 포함)의 처분 부지의 확보는 저준위 폐기물 (Low Level radioactive Waste : LLW)의 부지 선정의 경우를 보아 매우 힘이 들것으로 예측되며, 우리나라 또한 적은 처분 부지 내에 많은 양의 폐기물을 처분시켜야 할 것으로 보인다. 그러기 위해서는 SF의 대부분을 차지하고 있는 U를 고순도 (high purity)로 분리하여 이를 LLW 화하면 HLW의 발생 부피를 대폭적으로 감용시켜 처분 부지 능력을 크게 확대시킬 것으로 보인다. 그러나 SF의 화학 처리는 화학처리 시 발생되는 Pu으로 인하여 핵확산에 대한 저항성을 상실하게 되어 이를 극복하기 위한 방안으로 SF로부터 U만을 선택적으로 산화/용해시킬 수 있는 기술 개발이 필요하다. 이의 일환으로 본 연구는 Fig. 1의 개념으로 탄산염 매질에 의해 SF에 대부분을 차지하고 있는 U만을 선택적으로 산화/용해 침출 (Carbonated based Oxidative-dissolution Leaching process : COL process) 할 수 있는 기술의 타당성 연구를 수행하고 있다 [4-6].

이때 TRU는 불용해 산화물 잔사나 가수분해 침전물로 잔존 하게하고, 기타 핵분열 생성물 (Fission product : FP)은 최소한으로 U과 공용해 되도록 하는 것이 중요하며, 만약 이 기술의 적용이 가능하다면 TRU가 함유되지 않은 U만의 회수로 핵확산에 대한 보다 높은 저항성 유지 및 사용한 탄산염은 2차 폐기물의 발생 없이 쉽게 재순환시킬 수 있어 보다 자연친화적 기술이 될 것으로 기대된다. 이와 유사한 연구로는 일본에서 용매 추출법의 단점인 고온/고산도에 의한 SF의 용해 및 이로 인한 용해조의 부식 문제, 화재 및 폭발 위험성이 내재된 유기 용매의 사용, 그리고 추출법에 의한 방대한 량의 제 2차 폐기물의 발생 등을 극복하기 위한 방안으로 수행한 탄산염 매질에서의 U, Pu, Neptunium (Np) 등의 공분리가 있는데 이는

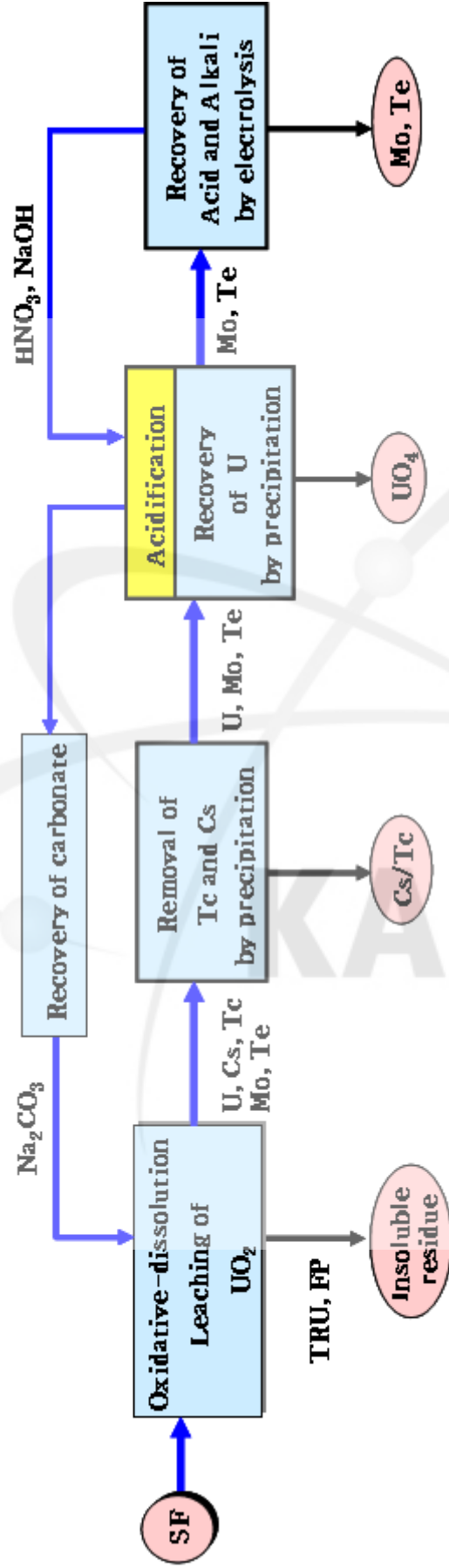


Fig. 1. Conceptual flow diagram for an oxidative-dissolution of Uranium alone from a spent fuel in a carbonate solution proposed by this study.

우선 저온/약산 (1M 질산이나 염산)의 산화 분위기에서 SF를 모두 다 용해시킨 후 탄산염 매질을 적용하여 침전/분리하는 기술 [7-9] 로 본 연구에서 추진하려는 SF에서부터 탄산염 매질을 적용하여 U만을 선택적으로 산화/용해 침출시키는 것과는 많은 차이가 있다.

그리고 탄산염 용액 (carbonate solution)에서 SF의 용해 연구로는 대부분이 SF를 직접 영구 처분할 시 장기 안정성 관점에서 산화/환원 특성 규명, 저농도 탄산염 용액 분위기하에서의 지하 핵종 이동에 관련한 각 금속 이온의 용해도 특성 및 관련 용해 속도해석, 그리고 각 금속 이온과 탄산염 용액 간의 착물 형성 등에 대한 연구가 수행 되고 있다 [10-12]. 그러므로 본 연구와 같은 고농도 탄산염 용액에서의 용해 연구는 미미한 실정이며, 또한 대부분이 연구가 U의 산화/용해에 집중되어 있고 [13-16], 탄산염 용액에서 용해도(solubility)가 큰 것으로 보고되고 있어 U과 함께 산화/용해될 것으로 보이는 Technetium (Tc), Cesium (Cs), Molybdenum (Mo), Zirconium (Zr), Palladium (Pd) 등의 FP에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 이들 중 ^{99}Tc (반감기= 2.23×10^5 년)은 장수명 핵종 (long-lived half-life)으로 지하에서의 핵종 이동이 빨라, Cs의 경우 ^{135}Cs (반감기= 2.30×10^6 년)는 장수명 핵종으로, ^{137}Cs (반감기= 약 30년)은 고방열성 핵종으로, 그리고 기타 ^{93}Zr (반감기= 1.53×10^6 년), ^{107}Pd (반감기= 6.50×10^6 년) 등은 장수명 핵종으로 처분 시 처분환경을 저해하거나 장시간의 관리 기간을 요하는 핵종들이다 [7,9].

따라서 본 연구는 Na_2CO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 탄산염 계에 의한 SF의 산화/용해 시 U과 함께 용해되는 FP의 산화/용해 침출특성 규명을 목적으로 수행하였다. 실험은 각각 12 성분의 모의 FP-산화물 (simulated fission product oxides : SFPO)을 대상으로 각 탄산염 용액의 농도 및 용해 시간 변화, 다양한 산화제에 따른 산화제 농도 및 산화 시간 변화 그리고 용해 후 탄산염 용액의 pH 변화 등에 따른 FP의 용해율 (dissolution yield)을 실험적으로 평가하였다. 이는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 U만을 산화/용해 침출 시키는 공정 개발이나 U와 함께 공용해되는 처분환경 저해핵종 (Cs, Tc 등)을 제거하기 위한 공정 개발 더 나아가서는 사용한 폐 탄산염의 회수/재순환 공정 개발에 중요한 기초 자료로 활용될 것이다.

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

제 1 절 국 외

미국, 프랑스, 일본 등 원자력 선진국에서는 고속로 또는 ABR (Advanced Burner Reactor) 등을 이용하여 SF를 재순환시키기 위해 핵확산 저항성을 유지하면서 U를 고순도로 분리하는 기술개발과 TRU (특히 Pu 등)를 U이나 기타 FP와 함께 공분리하는 기술개발, 그리고 이 과정에서 발생하는 고준위폐기물 (HLW) 내 함유된 미량의 U과 고방사성 독성 (high radiotoxicity)의 TRU (Pu, MA 등), 고방열성 핵종 (Cs, Sr, Ba 등) 및 처분환경 저해핵종 (Np-237, Tc-99, I-129 등) 등을 고순도/고효율로 제거하여 방사성 위험도의 극저감화 및 HLW의 저준위 화를 목표로 다양한 선진 습식분리 공정 (AAP : Advanced Aqueous Process)을 개발하고 있다 [1-3]. AAP의 궁극적 목표는 HLW의 발생량 감소로 HLW의 처분부지 이용 율을 극대화시키고 이로 인한 처분 비용의 저감화를 통한 원자력 에너지의 안정적 공급 시스템 구축에 있으며, 각국의 원자력 환경에 맞게 다양한 AAP 공정이 개발되고 있으나, 기본적으로는 여러 형태의 유기추출제를 사용하는 용매추출 기술을 기반으로 하고 있다. 그러나 2000년 전후로 미국, 일본에서 SF로부터 대량의 U를 제거하는데 있어 용매추출법이 가지는 회수 율 관점이 아닌 고순도 분리 관점에서의 어려움 및 대량의 유기폐액 발생과 유기물의 발화 등에 의한 조업 안전성 문제를 극복하기 위하여 침전법에 의한 분리기술이 도입되기 시작하였다. 일본의 경우 [7-9] 용매추출 기술을 완전히 배제하고 탄산염 계에서의 SF의 산화-용해 및 침전법에 의한 습식분리 공정을 개발하고 있다.

알카리 탄산염 매질을 이용한 U만의 저온 산화/용해 침출과 U만의 고순도/고효율 분리 및 처분 저해성 핵종의 분리에 의한 SF의 부피 감용화 (처분부지 효율 증진 등)을 목적으로 하는 본 연구와 같은 연구는 대부분이 일부 실험을 통해 그 가능성만을 제시하였을 뿐, 아직까지는 알카리 탄산염 계에서의 침전기술 개발을 위한 실증실험이나 관련 연구는 거의 진행되지 않고 있는 상태이다. 일본, 미국, 독일, 스웨덴, 캐나다 등 일부 국가에서는 지하 처분장에서의 SF 산화/환원 분위기하에서의 용해 또는 장수명 핵종의 지중이동 거동 규명을 목적으로 저농도의 탄산염 매질에서 U과 TRU, 기타 FP 등에 대한 용해도와 용해속도 평가

등 용액화학과 관련된 기본 특성연구를 수행하고 있으나 [10-12], 본 연구에서 고려하는 고 농도의 탄산염 (고 알카리 용액) 에서의 U 용해 및 동반 FP의 용해, U의 침전과 관련한 실험 자료는 극히 미미한 상태이며, 침전법에 기반을 둔 기술개발 연구는 아직 실험실적인 태동단계로, 실증관련 연구는 거의 전무한 상태이다.

제 2 절 국 내

본 연구에서 수행하려는 기술은 U, TRU, 고방열성 핵종, 장수명 전이원소 등을 대상으로 하고 있어 이를 취급하기 위해서는 방사선 차폐시설 (RI 사용 시설 및 알파-감마 셀)과 방사선 작업 교육을 이수한 인력을 필요로 하기 때문에 국내에서는 한국 원자력연구원에서만 유일하게 수행되고 있다. 따라서 1990년 중반부터 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 방사성 독성 핵종의 소멸 처리 및 처분장 부지능 증대를 위해 고준위 폐액으로부터 Cs, Sr의 발열성 핵종, 악티나이드 (Ac : Actinide)와 란타나이드 (Ln : Lanthanide) 물질의 공분리 및 순차분리, 기타 FP의 분리 등이 수행되어 왔으나 주 기술로 용매추출법 및 이온교환법을 사용하여 본 연구에서 개발하려고 하는 비산성 저온 산화/용해 침출 및 침전 분리 기술에 관련한 연구는 전혀 수행된 바가 없다. 한편 U 침전특성 관련 연구는 1980년 중반 LWR 핵연료 물질 생산을 위해 산성 매질에서 부분적으로 수행되었으나 알카리 탄산염 계에서의 연구는 거의 수행된 바 없다. 그러나 U, Ac, Ln 등의 용액화학 거동에 대한 기본 이해 능력을 가지는 인력과 이들 핵종을 분석하기 위한 기반기술은 현재 충분히 확보되어 있는 상태이며, 탄산염 용액의 재순환을 위한 전해처리 기술과 이에 관련한 전해장치 및 전극 개발의 경험이 있고, SF를 대체하여 사용하게 될 SIMFUEL의 제조 기술은 현재 본 연구원이 기술을 확보하고 있는 상태이다.

본 연구에서 수행하려고하는 탄산염 계에서 FP 산화물의 산화/용해 침출 연구를 보면 우선 일본 TIT, 미국 LANL에서는 탄산염 계에서의 U의 산화/용해 거동에 대한 부분적인 실험을 하였으나 [7-9, 15], 선택적 산화/용해에 대한 실험은 수행되어 있지 않으며, 고 알카리의 고농도 탄산염에서 Ac 산화물나 Ln 산화물의 용해속도 등에 대한 자료는 극히 부분적으로 알려져 있다. 그리고 국내에서는 탄산염 계에서 Ac, Ln, TE (Transient Element) 등의 산화물에 대한 화학적 산화 및 양극 산화 특성에 대한 연구는 전혀 수행된 바 없다.

제 3 장 연구개발 내용 및 결과

제 1 절 핵분열생성물 (Fission Product)

1. FP의 화학적 상태

핵연료 (UO_2)의 조사 (irradiation)에 따른 FP의 화학적 상태 (chemical state)는 FP의 농도가 조사 시간 증가에 따라 일정하게 증가하고 있고, β -active FP 경우는 조사 후 감쇠 (decay)에 기인하여 화학적 물성이 변화되며, 또한 핵연료의 산소/금속의 비 (O/M , $M=U$ 또는 $U+Pu$)와 산소 전위 (oxygen potential : 온도 증가 및 산화가 상태 증가에 따라 보다 작은 음수 값을 가짐, ΔG_{O_2})가 O/M 비의 증가에 따른 연소도 (burn up)에 따라 변화되고 있으며, 핵연료의 축 (axial) 및 반경 방향의 온도 구배 (gradient)가 핵연료 내에서 물질 전달과 열확산을 야기 시키는 등의 여러 가지의 현상으로 인하여 매우 복잡하게 나타나고 있다. 그러나 FP의 화학적 상태 및 핵연료에서의 FP의 물질전달 등의 파악은 중요하다. FP의 화학적 상태가 핵연료의 산소 전위에 그리고 핵연료의 중요한 물성인 열전도도, swelling, creep, 용융점 등에 영향을 끼치며, 전이 및 정상 상태에서의 반응성과 직접적으로 연관되어 있으며, 특히 조사 후 FP의 화학적 상태는 용해 시 불용해 잔사에 따른 임계도 평가 및 질산에 의한 용해 시 재침전 거동을 규명하는 데 주요한 요소이다.

일반적으로 FP의 화학적 상태는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 ① 핵분열성 가스 및 휘발성 FP (Kr, Xe, Br, I 등), ② 금속 침전물로 혼입되는 FP ($>\Delta G_{UO_2}$: Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te 등), ③ 산화물 침전물로 고체용액에 존재하는 FP ($<\Delta G_{UO_2}$: Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te 등), ④ 핵연료에 용해된 산화물 형태의 FP (Sr, Zr, Nb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm 등) 4개 그룹으로 구분된다. 여기서 몇몇 종류의 FP-산화물은 이들의 산소 전위와 핵분열 시 조성이 변하는 핵연료 (UO_2 및 $(U-Pu)O_2$)의 산소 전위가 거의 비슷한데 기인하여 연속적으로 그룹 ②와 ③ 사이에서 전이(transition)가 일어나며, 또한 연소도에 기인하여 그룹 ③ 및 ④에서도 전이가 일어난다. Fig. 3에는 각 FP-금속/FP-산화물의 산소 전위(ΔG_{O_2})를 나타내었다.

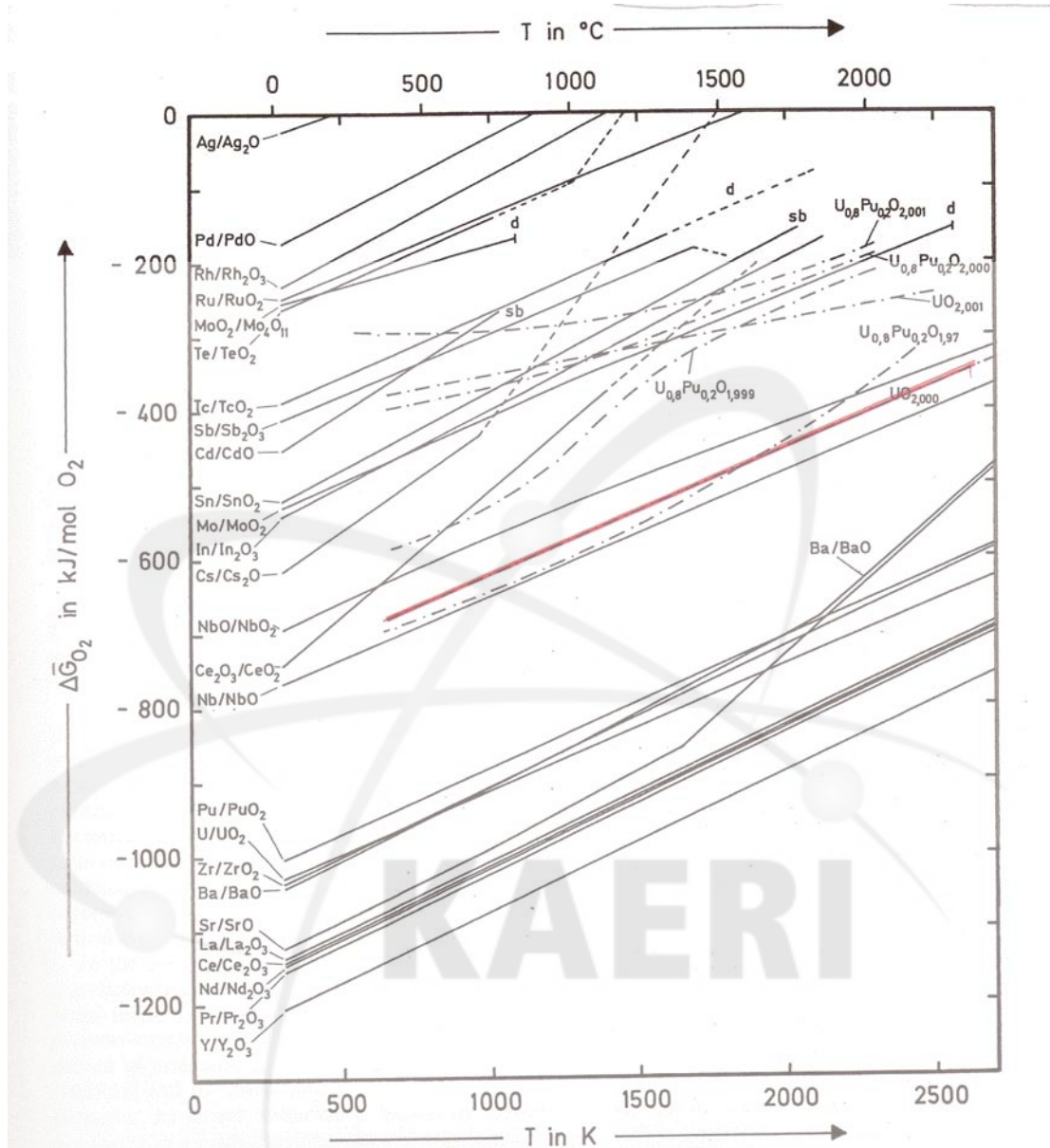


Fig. 3. Relative partial molar Gibbs free energies for oxygen of the FP-oxide and of UO_{2+x} , and $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2+x}$. d: oxide decomposes, sb : oxide sublimes

2. SF 내 FP의 조성

상업용 원자로에서 연소하고 난 후 배출되는 SF 내 각 원소의 조성비는 핵연료 형태, 연소도, 냉각기간 등에 따라 다르지만, 통상 U-235가 3.4~4.1 % 농축된 UO_x를 LWR (Light Water Reactor)의 핵연료로 이용하고 있다. Table 1은 U의 농축도 3.3 %, 연소도 33,000 MWD/MT, 5년 냉각 시 LWR의 SF 1톤에 존재하고 있는 각 원소의 존재량과 조성비(wt %)이다 [17].

Table 1. Chemical compositions of Spent Fuel.

원 소		산화 상태	SF		존재량 및 무게비		비고	
			산화가	O/M 비	g/MT	wt %		
An	U	3,4,5,6	4	2	956,100	95.6		
	TRU	Pu	3,4,5,6	4	2	8,802	0.9	
		Np	3,4,5,6	4	2	444	0.1	
		Am	3,4,5,6	4	2	370		
		Cm	3,4,5,6	4	2	19		
La	3	3	1.5	1,218	1.0			
FP	Ln	Ce	3,4	4		2	2,362	
		Pr	3	3		1.5	1,118	
		Nd	3	3		1.5	4,034	
		Sm	3	3		1.5	766	
		Eu	3	3		1.5	137	
		Gd	3	3		1.5	105	
		Tb	3	3		1.5		
		Dy	3	3		1.5		
		Y	3	3		1.5	461	
		AM/AEM	Cs	1	1	~0.5	2,563	0.3
Sr	2		2	1	830			
Ba	2		2	1	1,600			
Tc/PGM	Rh				461	0.4		
	Ru	2,3,4,6,8,			2,167			
	Pd	2,4			1,339			
	Tc	4,6,7			771			
others	Zr	4	4	2	3,590	0.9		
	Mo	2,3,4,5,6	4	2	3,339			
	Te	4,6			478			

* An (Actinide), Ln (Lanthanide), TRU (Transuranium), FP (Fission Products), AE (Alkaline Metals), AEM (Alkaline Earth Metals), PGM (Platinum Group Metals)

U이 약 95~96 %, TRU가 1 %, FP가 3~4 %로 존재한다. FP는 Cs-135, I-129 등을 제외하고는 대체적으로 반감기가 짧으며, β 또는 γ emitter이고, 지화학적 거동이 다양하다는 특징을 가지고 있으며, 단수명의 FP는 원자로의 보수 유지에, 장수명의 FP는 방사선의 흡수선량 및 열발생량 측면에서 폐기물의 처리/처분에 중요한 영향을 미치고 있다. FP 원소로는 란탄족 원소 (Lanthanide), 알칼리 금속/알칼리 토금속 원소, Tc (Tc^{+4} 이나 TcO_4^- 의 redox 상태 유지)/백금족 원소 (Platinum group metals), 기타 장수명의 전이원소 등이 함유되어 있다. 여기서 란탄족 원소는 Am, Cm 등 산화가 +3가의 악티나이드 원소와 화학적 거동이 비슷하며, 높은 중성자 흡수 단면적을 지니고 있고, 용액에서 carbonate나 hydroxides 그리고 유기 착화제와 착물을 형성하며 이들의 산화물 형태는 MO, M_2O_3 및 MO_2 로 존재한다. 반면에 알칼리/알칼리 토금속 원소는 모두 β emitter로 일부 원소는 반감기가 서로 비슷하고, 1~2가의 한정된 산화 상태 유지 및 친착물화 반응성을 보유하고 있으며, 알칼리금속 산화물은 M_2O , MOH 형태로 알칼리토금속 산화물은 MO, $M(OH)_2$ 형태로 존재하고 있다. 한편 Table 1에는 표기하지 않았으나, FP 속에는 불활성 기체의 Xe (높은 중성자 흡수단면적 보유)이나 Kr과 같은 기체 핵종도 포함되어 있으며 이를 FP-가스라고 한다. 만약에 핵연료 피복관이 파손되면 핵분열로 축적된 FP-가스가 냉각재 속으로 녹아 나오는데 이를 분리 검출함으로써 핵연료의 파손을 감지할 수 있기 때문에 파손 핵연료 검출법으로 FP-가스가 널리 이용하고 있다. 이외에도 Table 1에는 SF 내 함유되어 있는 각 원소의 산화 상태 (valence) 및 산소/금속의 비 (O/M)를 함께 나타내었다.

3. FP의 용해도

SF 내 FP의 용해 정도를 보기 위해서는 우선 각 FP를 구성하고 있는 원소들에 대한 용해도 (solubility)를 검토하는 것이 필요하다. Table 2은 각 FP-금속, FP-산화물, FP-탄산염 등의 용해도이다 [18]. 용해도란 용매 100 g에 녹아있는 용질의 g 으로 나타내지만 본 Table에서는 g/L (용매를 물로 간주)로 나타내었으며, 기타 산 용액 또는 알칼리 용액에서의 용해 정도를 함께 나타내었다.

Table 2. Solubility of FP-metal, FP-Oxide and FP-carbonate compound.

산화물 형태		분자량	밀도	용해도	
La	La ₂ O ₃	325.8	6.48	X	용해 산
	La(OH) ₃	189.9		X	용해 산
	La ₂ (CO ₃) ₃ · 8H ₂ O	601.9	2.65		용해 산
Ce	CeO ₂	172.1		X	용해 산
	Ce ₂ O ₃	328.2	6.86	X	용해 황산
	Ce(OH) ₃	191.1			용해 산
	Ce(OH) ₄	208.2			용해 산
	Ce ₂ (CO ₃) ₃ · 5H ₂ O	550.4			용해 산
Pm	PrO ₂	172.9	6.82		
	Pr ₂ O ₃	329.8	7.07	X	용해 산
	Pr(OH) ₃	191.9		X	용해 산
Nd	Nd ₂ O ₃	336.5	7.28	0.0019g/L 28℃	용해 산
	Nd(OH) ₃	234.3		X	용해 산
Sm	Sm ₂ O ₃	348.7	8.347		용해 산
	Sm(OH) ₃	201.4		X	용해 산
Eu	Eu ₂ O ₃	351.9	7.27		용해 산
	Eu(OH) ₃	202.9		X	용해 산
Y	Y ₂ O ₃	225.8	5.03	0.018 g/L 30℃	용해 산
	Y(OH) ₃	139.9			용해 산
Cs	Cs ₂ O	281.8	4.25	매우 잘 녹음	
	Cs ₂ O ₃	313.8	4.25		용해 산
	Cs ₂ O ₂	297.8	4.25	녹음	
	Cs ₂ OH	149.9	3.67	3,860g/L 20℃	
	Cs ₂ CO ₃	325.8		매우 잘 녹음	용해 알카리, 20℃ (110 g/L)
Sr	SrO	103.6	4.7	6.9g/L 20℃	
	SrO ₂	119.6	4.56	0.18g/L 20℃	
	Sr(OH) ₂	121.6	3.63	17.7g/L 20℃	
	Sr(OH) ₂ · 8H ₂ O	265.8	1.90	20g/L 20℃	
	SrCO ₃	147.6	3.7	0.01g/L 25℃	용해 산
Ba	BaO	153.3	5.72	34.8g/L 20℃	
	BaO ₂	169.3	4.96	15g/L	
	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	315.5	2.18	39g/L 20℃	
	BaCO ₃	197.3	4.43	0.02g/L	용해 산

(계속)

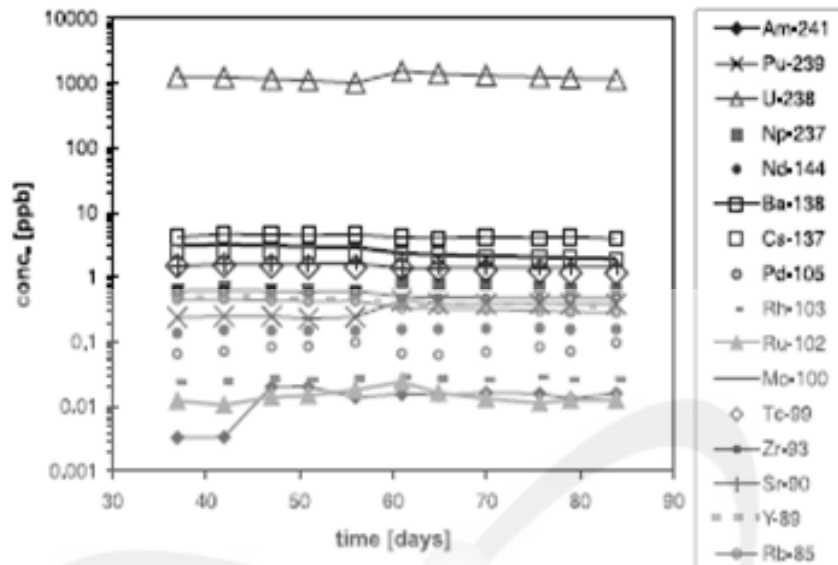
산화물 형태		분자량	밀도	용해도		
Ru	Ru	101.1	12.45		용해	알카리
	RuO ₂	133.1	6.97	X	용해	알카리
	RuO ₄	165.1	3.29	20.3g/L	용해	CCl ₄ 용액
Rh	Rh	429.9				
	Rh ₂ O ₃	253.8	8.2	X		
	RhO ₂	134.9		X		
Pd	Pd	106.4	12.03		용해	hot 질산/황산
	PdO	122.4	8.7	X	용해	산
	PdO ₂ xH ₂ O			X	용해	산/알카리
Tc	Tc	98.9	11.5		용해	질산
	TcO ₂	130.9	6.9	X	용해	산/알카리
	Tc ₂ O ₇	309.8		잘 녹음		
Re	Re	186.2	21.02	X	용해	질산
	ReO ₂	218.2	11.4	X	용해	질산
	ReO ₃	234.2	7.1	X	용해	질산
	Re ₂ O ₇	484.4	6.1	매우 잘 녹음		
Zr	Zr	91.2	6.52			
	ZrO ₂	123.2	5.85	X	용해	Hot 황산, HF (천천히)
	Zr(OH) ₄	159.3	3.25		용해	산
Mo	Mo	95.9	10.2		용해	Hot 질산/황산
	Mo(OH) ₃	146.9		2g/L	용해	염산 (천천히)
	Mo ₂ O ₃	239.9		X	용해	산
	MoO ₂	127.9	6.47	X		
	Mo ₂ O ₅	271.9		X		
	MoO ₃	143.9	4.69	0.49g/L	28℃	용해
Te	Te	127.6	6.24		용해	질산/알카리
	TeO ₂	159.6	5.76		용해	염산/불산, 알카리
	Te ₂ O ₅	335.2	4.14		용해	알카리
	TeO ₃	175.6	5.08	X	용해	알카리
Na	Na ₂ CO ₃	106	2.53	215 g/L		
	NaHCO ₃	84.0	2.20	96 g/L	20℃	
	NaReO ₄	273.2	5.24	330 g/L	20℃	
	Na ₂ S	78.05	1.86	157g/L	20℃	

(계속)

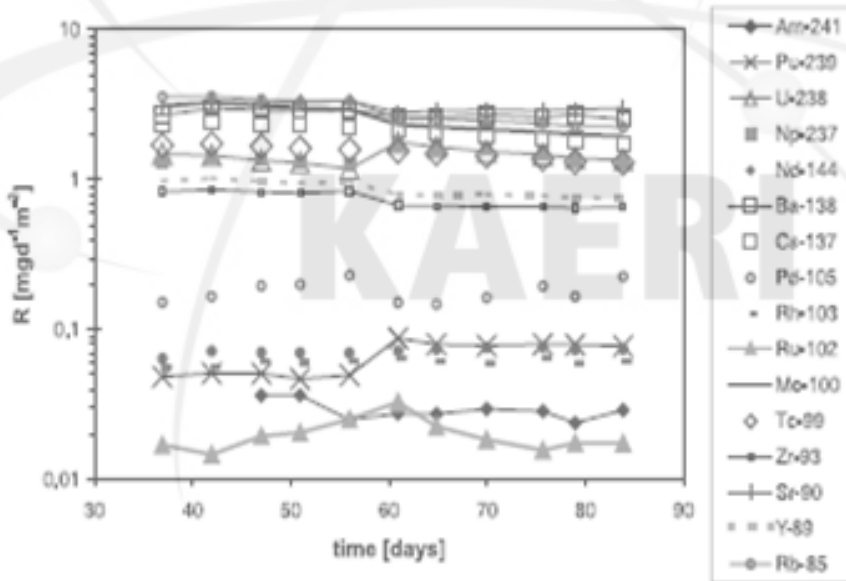
산화물 형태		분자량	밀도	용해도	
U	UO ₂	270.1	10.97		용해 질산
	U ₃ O ₈	842.1	8.3		용해 질산
	UO ₃	286.1	7.29	X	용해 질산/염산
	UO ₄ · 2H ₂ O	338.1		X	분해 (염산)
Pu	Pu	239.1	19.82	X	용해 산
	PuO	255.1	13.9		
	PuO ₂	271.1	11.46		
	Pu ₂ O ₃	526.1	10.2		
Np	Np	237.1	20.45		용해 염산
	NpO ₂	269.1	11.11	X	용해 산
	Np ₃ O ₈	839.1		X	용해 질산
Am	Am	243	13.67		용해 산
	AmO ₂	275.1	11.68		용해 산
	Am ₂ O ₃	534.3			용해 산

Fig. 4는 산화 분위기하에서 0.01M NaHCO₃ 용액으로 실제 SF를 침출할 시 각 원소의 용해 침출량 및 용해 속도이다. 용해 침출 시험은 flow-through 형태로 수행하였으며 이때 유량 0.1 mL/min 이었다 [11]. 이를 우선 용해 침출량 측면에서 검토하여 보면 U이 SF의 대부분 (약 96%)을 차지하여 제일 많이 용해 침출되고 (약 1,000 ppb 정도) 있음을 알 수 있으며, 다음으로는 Cs, Rb, Sr, Ba, Mo, Tc 등이 약 1~10 ppb 정도로 침출되며, 나머지 기타 원소는 ~10⁻¹ ppb 이하로 매우 적게 침출되고 있다. Pu의 경우는 SF의 내 존재량이 약 0.9% 임을 고려할 때 약 ~10 ppb 정도가 용해 침출되어야 하나 ~10⁻¹ ppb 범위로 침출되어 Pu이 거의 침출 되지 않음을 알 수 있다. 그러나 다른 악티나이드 원소인 Np은 Pu 보다 더 많이 용해 침출되는 것 같은데 반하여, Am은 다른 산화가 +3가의 란탄족 원소와 유사하게 거의 침출되지 않는 것 같다.

용해속도 측면에서 보면 악티나이드 원소인 U과 Np, 알칼리금속 (Cs, Rb), 알칼리토금속 (Sr, Ba), Tc 등은 거의 비슷한 수준의 빠른 용해속도 (약 1~3 mg/day · m²)를 보이고 있으나, 백금족 원소인 Rh, Ru, Pd과 Pu 등은 매우 느린 용해 속도 (약 0.1 mg/day · m² 이하)를 나타내고 있다. 그리고 용해속도 및 침출량이 용액 내 pH에 지대한 영향을 받고 있음을 알았으며 [11], Tc의 경우 낮은 pH 영역에서는 용해속도가 다소 감소하고 있다.



(A)



(B)

Fig. 4. Concentration and dissolution rates of each component of spent fuel for a leaching test with 0.01M NaHCO₃ under oxidizing conditions. (flow rate : 0.1 mL/min)

한편 란탄족 원소 및 Y은 낮은 pH 영역에서는 다소 용해 침출되나, pH 6 이상에서는 거의 용해 침출되지 않고 있으며 (Y는 소량 침출됨) 매우 느린 용해속도를 보이고 있다. Mo의 경우는 높은 pH 영역에서는 U과 같은 빠른 용해속도를 보이나 낮은 pH 영역에서는 매우 느린 용해속도를 나타내낸다고 보고되고 있다. Zr은 Y과 비슷한 용해 속도를 가지고 있으며, pH 7 이상에서는 매우 느린 용해속도를 보이고 있다고 하였다. 그리고 몇몇의 산화제 및 FP에 대한 산 용액과 알칼리 용액에서의 REDOX 전위를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Redox potentials

	산성 (E _a ,V)		알칼리 (E _b ,V)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.14	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow 3\text{OH}^-$	0.867
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.763		
$\text{O}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	1.77	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.246
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cl}^-$	0.89
		$2\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cl}_2$	0.421
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	1.96		
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \Rightarrow 2\text{HSO}_4^-$	2.08		
$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.738		
$\text{TcO}_4^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{TcO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.7		
$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Tc}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.144		
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.51	$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$	-0.594
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{ReO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.768	$\text{ReO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \Rightarrow \text{ReO}_3 + 2\text{OH}^-$	0.89
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.646	$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{MoO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0.78
$\text{MoO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{Mo}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.008		
$\text{TeO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4$	1.00	$\text{TeO}_3^{2-} \Rightarrow \text{TeO}_4^{2-}$	0.07
		$\text{SrO} \Rightarrow \text{Sr}$	-2.047
$\text{PdO}_2 \Rightarrow \text{PdO}$	1.263		
$\text{RhO}_2 \Rightarrow \text{Rh}^{+3}$	1.881		
$\text{RuO}_4^{2-} \Rightarrow \text{RuO}_2$	2.005		
$\text{Ce}^{+4} \Rightarrow \text{Ce}^{+3}$	1.72	$\text{CeO}_2 \Rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_3$	-0.7
$\text{Nd}^{+3} \Rightarrow \text{Nd}^{+2}$	-2.6	$\text{RE}^*(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{RE}$	-2.8 이하

RE* : Rare Earth elements (La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Y 등)

제 2 절 실험

1. 모의 FP 산화물 (SFPO)

모의 FP-산화물 (simulated fission product oxides : SFPO)은 U과 TRU를 제외한 알카리 금속의 Cs과, 알카리 토금속의 Strontium (Sr), Barium (Ba)이, 란탄족의 Lanthanum (La), Cerium (Ce), Neodymium (Nd)이, 백금족 원소의 Rhenium (Re), Ruthenium (Ru), Pd이 그리고 Zr, Mo, Te 등이 함유된 12 성분으로 구성하였다. SFPO에 사용한 각 원소의 화합물 형태 및 조성은 Table 4와 같다.

Table 4. Chemical composition and compounds of SFPO.

Element*		SF (wt %)	Simulated FP-oxide		Important radionuclides in waste disposal	
			Compound	weight of compound, (g)		
An	U	95.610	UO ₂	8.0		
	TRU	0.972		-		
FP	AE and AEM	Cs	0.256	CsCO ₃	0.313	¹³⁵ Cs, ¹³⁷ Cs
		Sr	0.083	SrO	0.098	⁹⁰ Sr
		Ba	0.160	BaO	0.211	
	Ln	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	
	PGM	Ru	0.217	RuO ₂	0.285	
		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	⁹³ Zr
		Mo	0.334	MoO ₂	0.445	
		Te	0.048	TeO ₂	0.060	

* An (Actinide), Ln (Lanthanide), FP (Fission Products), AE (Alkaline Metals), AEM (Alkaline Earth Metals), PGM (Platinum Group Metals)

이때 Cs을 제외한 모든 원소는 산화물 형태의 시약을 사용하였고, Cs은 산화물 형태의 시약이 판매되지 않아 탄산염 형태의 시약을 사용하였다. 그리고 Re은 Tc과 화학적 성질이 거의 유사하여 [7,9] Tc의 대체물질로 사용하였다. 이외에도 Table 4에는 OREGEN 코드 (33,000 MWd/tU, 5년 냉각, 3.3 % 농축 PWR

핵연료)에 의해 계산된 SF 내 각 원소의 존재량 (무게 비) [17]과 처분 관점에서 고려되고 있는 중요한 핵종들이 나타나 있다.

SFPO를 구성하기 위하여 사용된 산화물 시약과 이를 용해 침출하기 위해서 사용한 Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 등의 탄산염 시약, 그리고 산화제로 사용한 H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaOCl 등과 각 탄산염 용액의 pH를 조정하기 위하여 첨가한 HNO_3 , NaOH 등 본 연구에서 사용된 시약은 모두 특급 시약 (Alfa Aesar, Acros Organics, Aldrich 등에서 구입)으로 추가의 정제 과정 없이 직접 사용하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 모든 실험은 회분식으로 상온 ($25\pm 1^\circ\text{C}$)에서 수행하였다. 우선 화학저울 (Chemical balance : Precisa XT320M, Precisa Instruments Ltd.)을 이용하여 정확히 칭량 (weighing)된 SFPO를 각각의 실험 조건에 맞추어 준비한 250 mL의 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 약 2시간 동안 용해한다. 그런 다음 원심 분리기 (centrifuge : Hanil-3, 한일 산업사)를 이용하여 용해액과 불용성 산화물 잔사를 분리하여 용해액에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 수행하였다.

3. 분석

Cs은 AA (Atomic Adsorption spectrophotometer : Perkin Elmer 3100)를 이용하여, 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 용해율을

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

로 계산하였으며 여기서 $W_{M,i}$ 및 W_M 는 각각 금속 이온의 초기 농도 (g) 및 용액 내 함유된 금속이온의 농도 (g)를 의미한다.

제 3 절 실험결과 및 토의

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 계에서의 FP 산화/용해 침출 거동

Fig. 5에는 용해시간 2시간, 산화제로 0.5 M H_2O_2 를 첨가한 다양한 탄산염 용액의 변화에 따른 각 원소의 용해율이 나타나 있다. 각 탄산염 용액의 농도는 0.1 M Li_2CO_3 (용해도 약 0.18 M [15]) 경우를 제외하고는 모두 0.5 M로 고정하여 수행하였다. 용해 원소로는 Re, Te, Cs 및 Mo만이 용해 침출될 뿐, 알칼리토금속 (Sr, Ba), 란탄족 원소 (La, Ce, Nd), 백금족 원소 (Pu, Pd) 및 Zr 등은 1% 미만으로 거의 용해 침출되지 않았다. Mo의 경우 MoO_2 (Mo(IV))는 Na_2CO_3 에서 23%가, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 에서는 34%가 각각 용해 침출되는 데 반하여, MoO_3 (Mo(VI))는 Na_2CO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 에서 거의 99% 이상이 용해 침출되어 산화 +6가가 +4가 보다 용해 침출성이 우수함을 알 수 있다. 이들의 용해 침출 정도는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 \geq \text{Na}_2\text{CO}_3$ 순으로 나타났다. 반면에 Re 및 Te의 경우는 알칼리 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 [18] 탄산염 용액의 종류에 무관하게 거의 $98 \pm 2\%$ 정도가 용해 침출되었다. 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 [18]로 대체하여 각 탄산염 용액에서 용해 침출시킨 결과 $93 \pm 2\%$ 가 용해되었다. 이는 Cs_2O 가 증류수 및 탄산염 용액에서 용해도가 커 거의 모두 용해된다는 이전의 결과와 비슷하며 [11,19], Cs의 용해 거동을 규명하는데 Cs-산화물을 Cs_2CO_3 로 대체하여도 별 문제가 없을 것으로 판단되었다. 한편 U의 경우는 UO_2 1.6 g을 SFPO와 혼합하지 않고 단독으로 0.5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}0.5$ M H_2O_2 (50 mL)에서 2시간 용해시킨 것으로 거의 100% 전량 용해 침출되어 (본 연구에서 측정된 이 조건에서의 U의 용해도는 33 ± 1 g/L 정도였음), Re, Te, Cs 및 Mo 등과 함께 U이 용해 침출되는 것으로 보였다. 이는 UO_2 분말을 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 분위기하에서 약 30 분간 산화/용해시키면 거의 100% 용해 침출된다고 한 Peper 등 [15]의 결과와 일치하고 있다. 이상의 결과로부터 탄산염 용액은 Mo가 제일 적게 산화/용해 침출되는 Na_2CO_3 용액과 제일 많

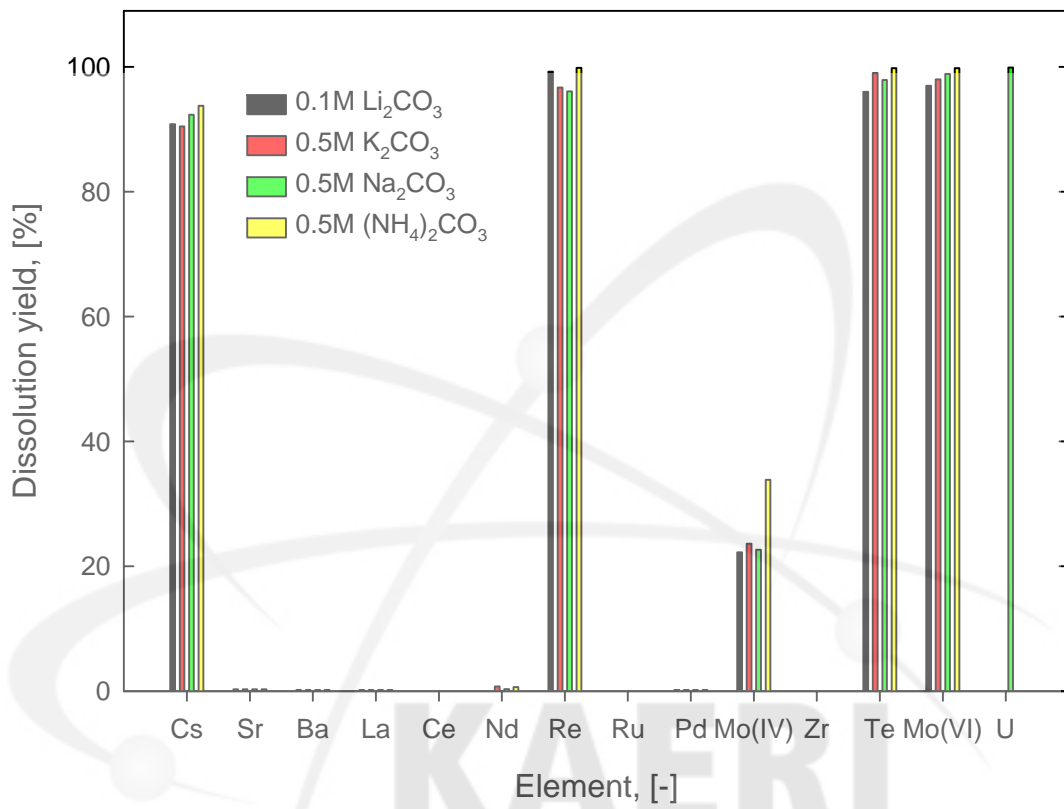


Fig. 5. Dissolution yields of the simulated FP-oxides in carbonate solutions containing 0.5M H₂O₂ for 2hr-dissolution.

이 산화/용해 침출되는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액으로 구분하여 각각 검토하였다.

Fig. 6은 증류수, 0.5 M H_2O_2 , 0.5 M Na_2CO_3 및 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 용액에서 SFPO를 구성하고 있는 각 원소의 용해도 (solubility, mg/L)이다. Re, Te, Cs, MoO_2 및 MoO_3 등을 제외한 기타 원소의 용해도는 3 mg/L 이하로 거의 용해되지 않고 있다. 용해원소 중 Re과 Cs은 용해 계 (dissolving system)에 상관없이 1350 ± 50 g/L의 매우 높은 용해도를 보이고 있다. 그리고 Te 및 MoO_3 는 증류수보다는 Na_2CO_3 탄산염 용액에서 또는 H_2O_2 가 함유된 용액에서 용해도가 급격히 증가하고 있으며, Na_2CO_3 - H_2O_2 용액에서 최고의 용해도를 나타내고 있다. 그러나 MoO_2 는 MoO_3 와 같이 H_2O_2 가 함유된 용액에서는 용해도가 증가하는 경향이지만, Na_2CO_3 탄산염 단독용액에서는 오히려 용해도가 감소하고 있으며, 0.5M H_2O_2 단독용액에서 최고의 용해도를 보이고 있다. 한편 U (UO_2)은 증류수에서는 거의 용해되지 않으며, Na_2CO_3 탄산염 용액에서는 소량이 용해되고, Na_2CO_3 - H_2O_2 용액에서 최고의 용해도를 보이고 있다. 특이점으로는 H_2O_2 용액의 경우 U이 부분적으로 용해되어 나오지만 바로 H_2O_2 와 반응하여 노란색의 $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 형태로 다시 침전되어 용해액 내 U의 농도가 3 mg/L 이하가 되어 UO_2 가 H_2O_2 에 전혀 용해되지 않은 것처럼 보였다.

Fig. 7에는 Fig. 5에서 보는바와 같이 탄산염 용액에 무관하게 거의 전량이 용해되는 Re_2O_7 과 부분 용해되는 MoO_2 (실제 SF에서는 거의 IV가 형태로 존재 [20,21])에 대한 용해시간에 따른 용해율이 나타나 있다. Re의 경우 용해시간이 10~20분 정도 소요되었으며, 특히 용해시간 약 30분 이내에서는 용해율이 실험 오차 범위 (97 ± 3 %)에 있어 속도 측면에서 볼 때 탄산염 용액의 종류에는 별 영향이 없는 것으로 관찰되었다. 그리고 본 그림에는 나타나지 않았지만 Fig. 11에서 보는 바와 같이 Te, Cs의 경우도 Re과 거의 유사한 용해 거동을 보였다. 이때 각 탄산염 용액의 pH는 8.84~11.9 범위였다. 반면에 Mo의 경우는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 \geq \text{Na}_2\text{CO}_3$ 순으로 나타났으며, 그리고 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($/\text{Na}_2\text{CO}_3$) 보다는 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ($/\text{NaHCO}_3$)에서 보다 많이 산화/용해 침출되었다. 이는 UO_2 분말의 용해 시 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{LiCO}_3$ 순이라는 Peper 등[15]의 결과와 모의 UO_2 pellet 용해 시 bi-carbonate 화합물 ($(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, NaHCO_3 등)에 의한 용해가 carbonate ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 등) 에서 더 빠르다고 한 Asanuma 등 [22]의 결과와 비슷한 경향을 보이고 있다. 그리고 용해율은 용해시간에 따라 서서히 증가하는 경향으로 용해 4시간 후 각 탄산염 용액에 따라 31 ± 3 %에서 용해되었다. 이는 Fig. 6의 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 계에서 MoO_2 의 용해도가

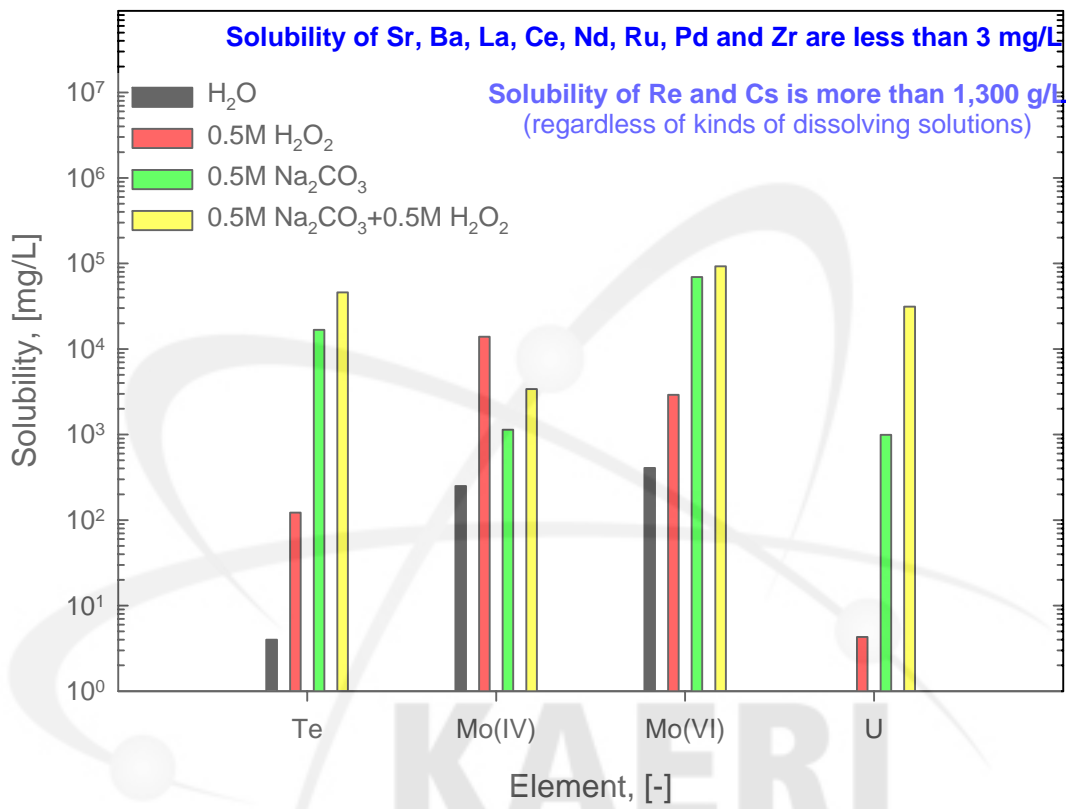


Fig. 6. Solubility of the simulated FP-oxides in H₂O, H₂O₂, Na₂CO₃ and Na₂CO₃+H₂O₂ solutions.

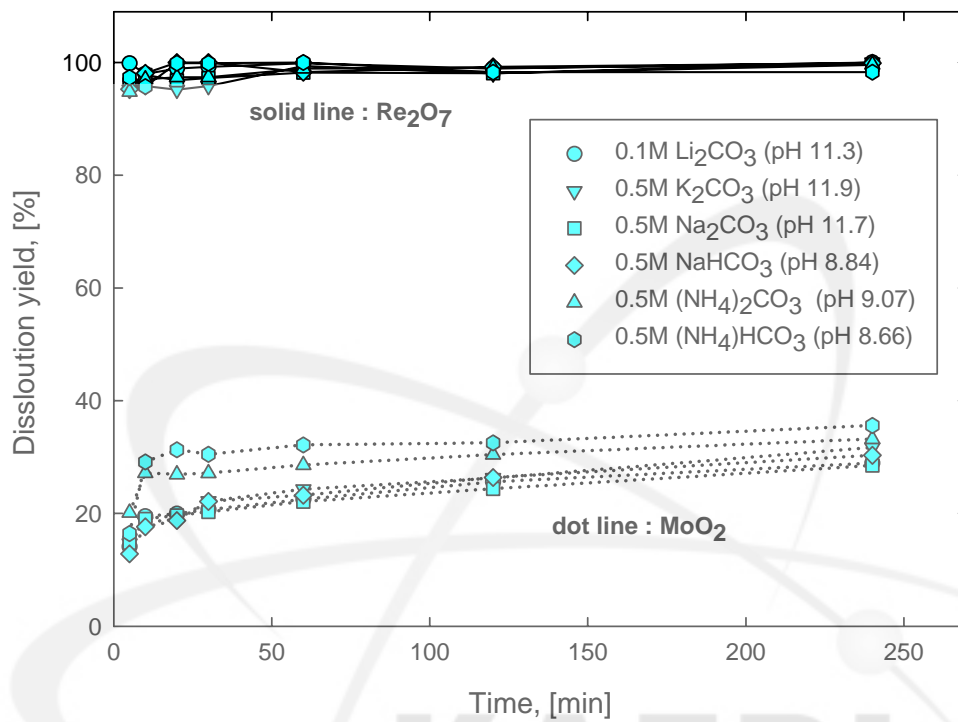


Fig. 7. Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Re₂O₇ and MoO₂ in various carbonate solutions containing 0.5M H₂O₂.

3410 mg/L (Mo 기준) 정도로 본 연구의 MoO_2 의 양이 0.445 g (완전히 용해될 경우 Mo 기준 1334 mg/L 정도임) 임을 고려할 때 전량 용해되어야 함에도 불구하고 31 %가 용해된 것은 용해 시간을 4시간에서 종료한 데 기인하는 것으로 사료되며, H_2O_2 에 의한 MoO_2 의 산화용해 반응이 매우 느리게 진행됨을 알 수 있었다.

Fig. 8에는 용해 2시간, x M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 계에서 Na_2CO_3 용액의 농도 변화에 따른 각 원소의 용해율이 나타나 있다. Na_2CO_3 농도 증가에 따른 용해 전후의 pH 변화는 11.5 ± 0.2 로 거의 변화가 없었으며, Re, Te, Cs 및 Mo를 제외한 기타 원소는 Na_2CO_3 용액에서 이들의 용해도가 매우 적어 [18] 거의 용해되지 않았다. 용해 산화물 중 Re, Te, Cs 및 MoO_3 는 Na_2CO_3 의 농도 증가에 무관하게 거의 전량이 용해 침출 (99 ± 1 %) 되는데 반하여, MoO_2 는 0.01 M에서 약 29 %가 용해 침출된 것을 시작으로 1 M Na_2CO_3 까지 농도를 증가시켜도 26 ± 3 % 범위에서 용해 침출되어 Na_2CO_3 의 농도에 따른 영향은 거의 없었다.

한편 Fig. 9는 Na_2CO_3 가 함유되지 않은 H_2O_2 단독용액의 경우를 자세히 보기 위하여 Na_2CO_3 농도 0.1 M 까지만 나타낸 각 원소의 용해율이다. Re 및 Cs은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 높은 용해도에 기인하여 모두 용해 침출되지만, Te은 12 %, MoO_3 는 29 %, MoO_2 는 52 % 만이 용해 침출되었다. 이는 탄산염 용액에서의 이들의 용해 거동 즉, Te과 MoO_3 는 매우 높은 용해도와 빠른 용해 속도를 보인다는 결과와, MoO_2 는 낮은 용해도와 늦은 용해 속도를 보인다는 결과와 큰 차이를 보이고 있는 것이다. 그러나 이런 용해 거동은 Fig. 6의 이들의 금속산화물- H_2O_2 간의 용해도로도 예측할 수 있으며, H_2O_2 단독용액의 경우 MoO_2 가 MoO_3 보다 더 많이 용해 침출됨과 MoO_2 의 산화/용해 침출이 Na_2CO_3 - H_2O_2 용액에서 보다 더 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

Fig. 10에는 x M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 계에서 용해시간 변화에 따른 Re_2O_7 과 MoO_2 의 용해율이 나타나 있다. Re은 Na_2CO_3 농도 증가 및 용해시간 10 분경과 후 4 시간까지의 용해율이 98 ± 2 %로 Na_2CO_3 의 농도 증가에 따른 용해속도 변화는 거의 없었다. 반면에 Mo는 Na_2CO_3 농도 증가에 따라서는 별 영향이 없으나, 용해시간 증가에 따라서는 서서히 증가하여 용해시간 4 시간에서 29 ± 3 %가 용해되었다. 이는 Mo의 용해가 매우 천천히 일어나고 있음을 의미한다. 그러나 UO_2 -x M K_2CO_3 -0.7 M H_2O_2 계에서 K_2CO_3 농도 증가에 따라 UO_2 의 용해속도가 급격히 떨어진다는 결과 [15]와 상반되고 있다.

Fig. 11은 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 용액에서 용해시간 변화에 따른 Re, Te,

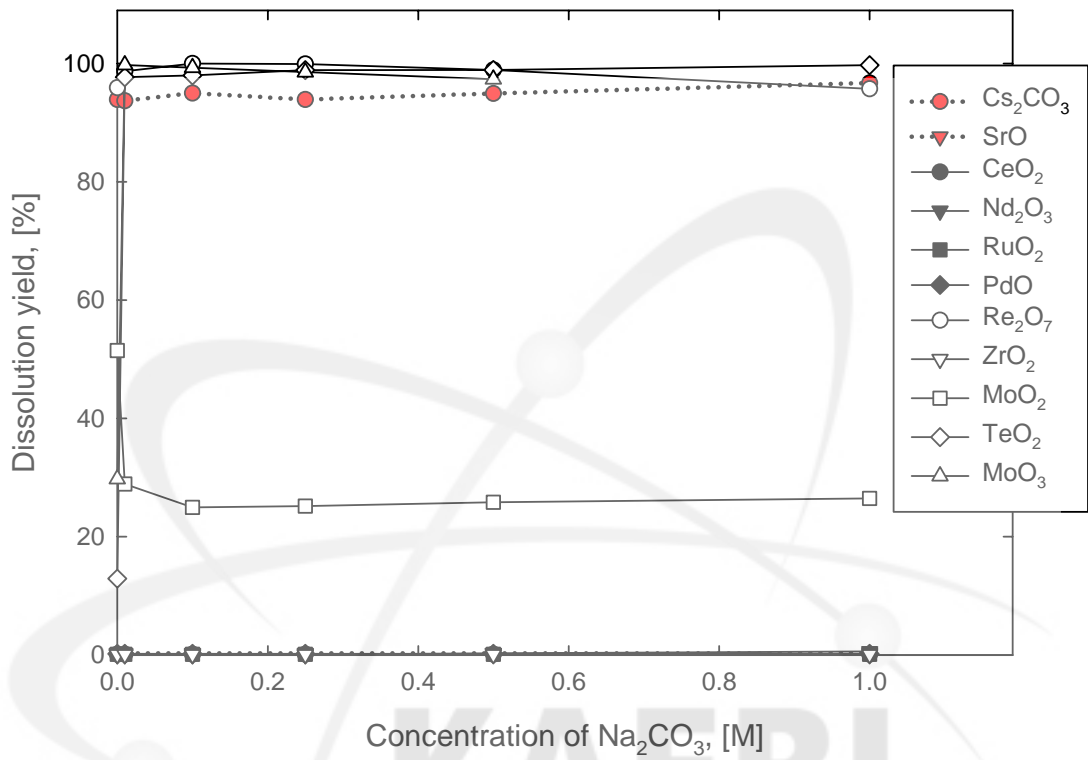


Fig. 8. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the concentration of Na₂CO₃ in the x M Na₂CO₃-0.5 M H₂O₂ solution for 2 hr-dissolution.

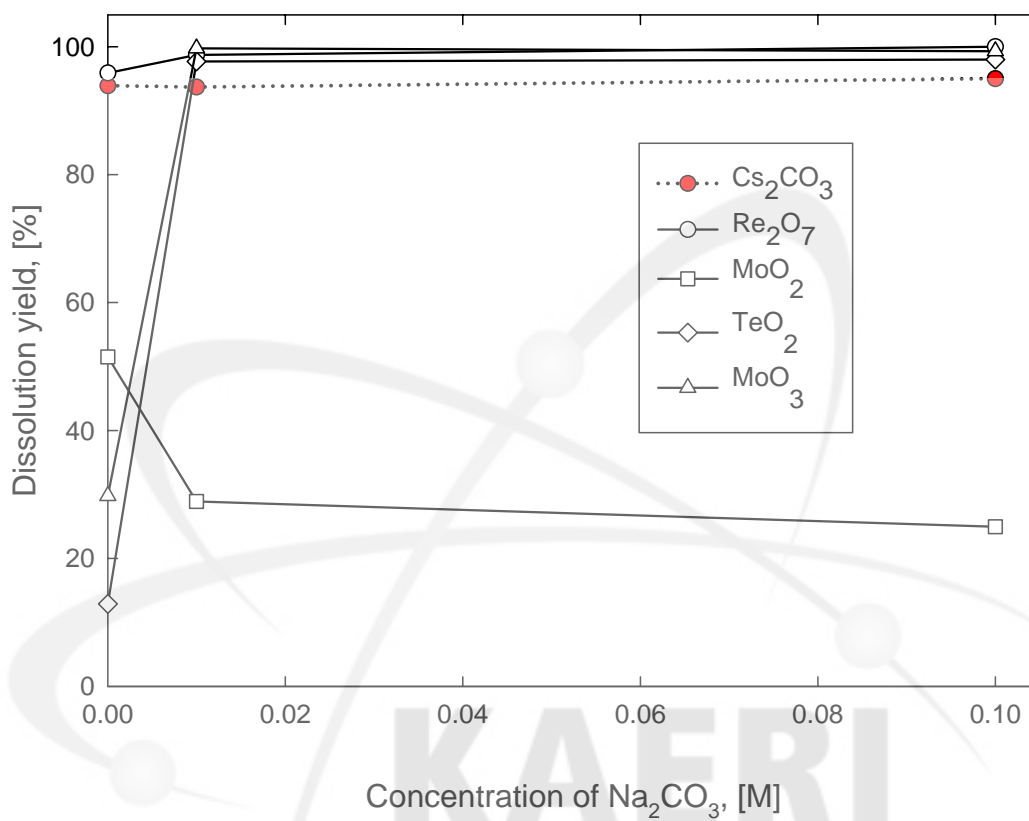


Fig. 9. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the concentration of Na₂CO₃ in the x M Na₂CO₃-0.5 M H₂O₂ solution (less than 0.1 M Na₂CO₃) for 2 hr-dissolution.

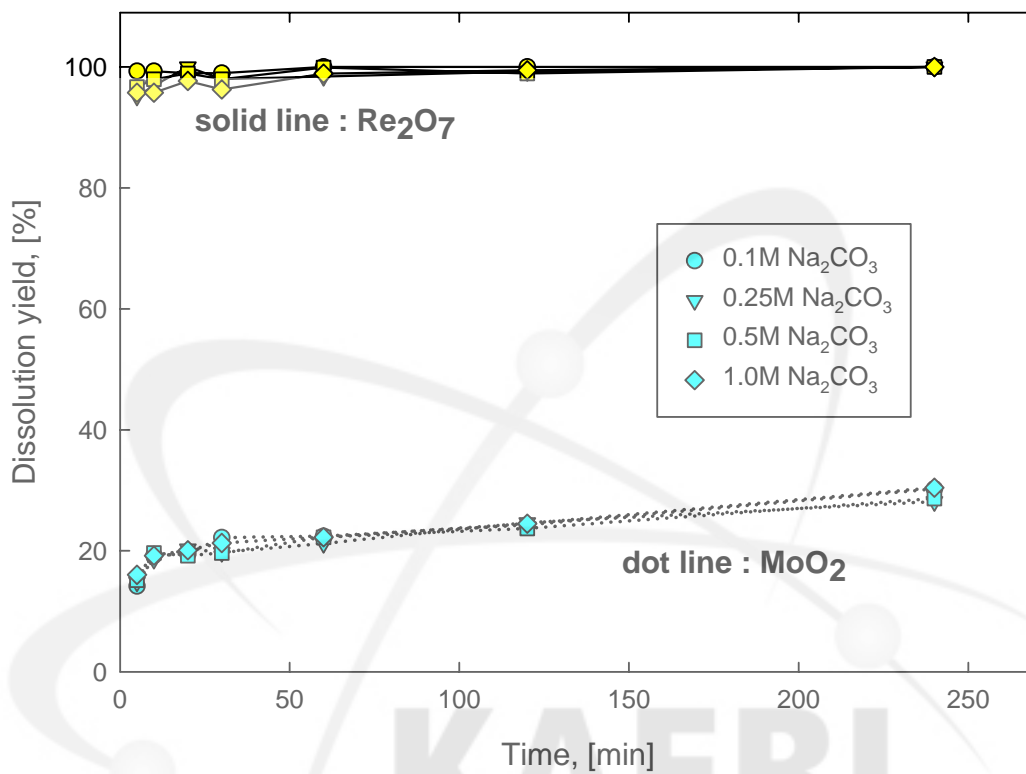


Fig. 10. Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Re₂O₇ and MoO₂ for different Na₂CO₃ solutions containing 0.5M H₂O₂.

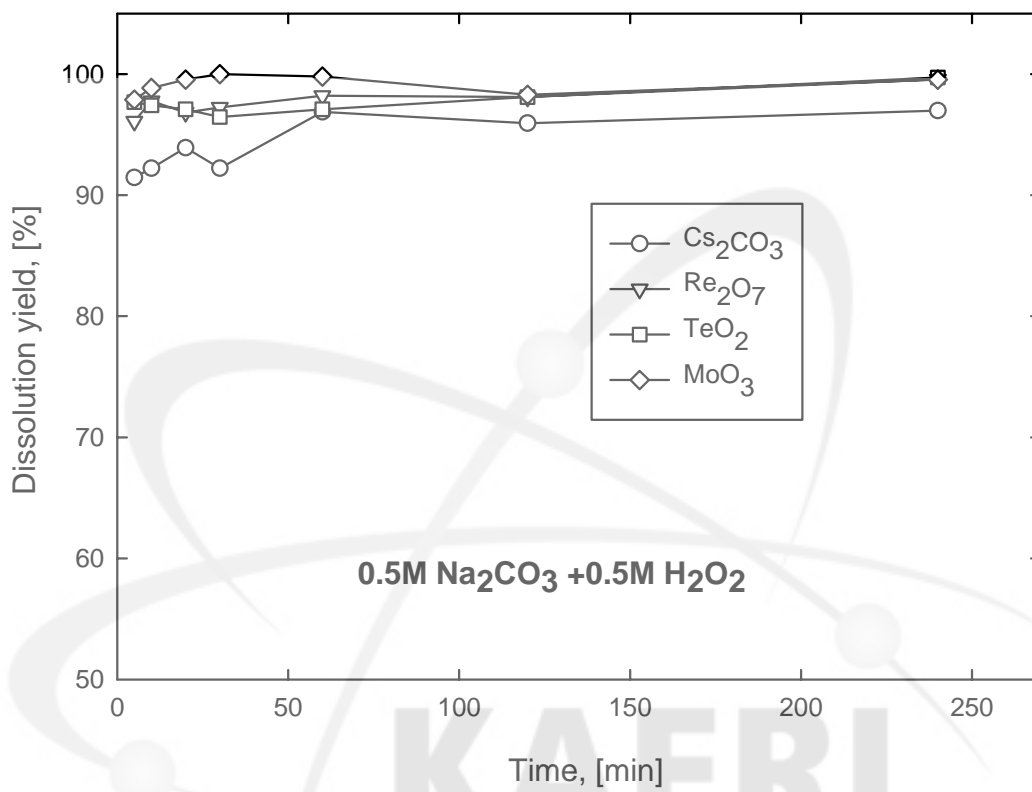


Fig. 11. Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Cs₂CO₃, Re₂O₇, TeO₂ and MoO₃ in 0.5 M Na₂CO₃-0.5 M H₂O₂ solution.

Cs 및 MoO_3 의 용해율로서 모두 높은 용해도 거동을 보이고 있으며, 용해 소요 시간은 약 10~20 분 정도로 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

Fig. 12에는 용해 2시간, 0.5 M Na_2CO_3 용액에서 산화제 종류에 따른 각 원소의 용해율이 나타나 있다. 이때 각 산화제의 농도는 0.1 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (용해도 : 약 0.3 M [15])를 제외하고는 모두 0.5 M 이었다. 산화제 종류에 무관하게 MoO_3 , Re 및 Te은 각각 99 % 이상, Cs은 94 ± 2 %가 용해 침출되었다. 그러나 MoO_2 의 경우는 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 에서 92 %, NaOCl 에서 59 %, H_2O_2 에서 25 %가 각각 용해 침출되었다. 이는 각 산화제의 표준 환원전위 (standard reduction potential) 차에 기인하며, 알카리 용액에서 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{NaOCl} \geq \text{H}_2\text{O}_2$ 순으로 보고되고 있다 [23]. 그리고 MoO_2 를 완전히 용해 침출시키기 위해서는 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 등의 산화제를 적용하면 가능할 것 같으나 이는 U의 선택적 산화/용해 침출시 FP의 공용해를 최소화 (U의 제염계수 증가) 시키려는 본 연구의 목적을 만족시키지 못하고 있어, FP가 최소로 용해 침출되는 H_2O_2 를 효과적인 산화제로 판단하였다. 그리고 Peper [15]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. 13에는 0.5 M Na_2CO_3 용액에서 각 산화제 별 산화 시간에 따른 Re_2O_7 과 MoO_2 의 용해율이 나타나 있다. Re는 Na_2CO_3 용액에서의 Re의 높은 용해도에 기인하여 산화제 종류에 무관하게 매우 빨라 10분 이내에 용해가 완료되는 것으로 관찰 되었다. 그러나 Mo의 경우 Re 보다는 용해속도가 매우 느리고, 산화력이 제일 좋은 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 경우는 용해 1시간이 경과한 후부터 상당량이 용해 침출되어 4시간 경과 후에는 99 % 이상이 용해 침출되었다. 이때 NaOCl 에서는 64 %, H_2O_2 에서는 약 33 %가 용해 침출되어 FP를 최소로 용해시키기 위해서는 salt-free한 H_2O_2 가 가장 우수한 산화제임과 H_2O_2 에 의한 MoO_2 의 산화/용해 침출은 매우 느리게 진행됨을 재확인 할 수 있었다.

Fig. 14에는 용해 2 시간, 0.5 M Na_2CO_3 -x M H_2O_2 계에서 H_2O_2 의 농도 변화에 따른 각 원소의 용해율이 나타나 있다. H_2O_2 의 농도 증가에 따른 용해 전후의 pH는 11.7 ± 0.1 로 거의 변화가 없으며 용해 또한 Re, Te, Cs, MoO_3 및 MoO_2 등을 제외한 기타 원소는 모두 불용해 되었다. Re 및 Te은 98 ± 2 %, Cs은 94 ± 2 %, MoO_3 는 99 % 이상, MoO_2 는 26 ± 2 %가 H_2O_2 의 농도 증가에 무관하게 용해 침출되고 있다. 특이점으로는 H_2O_2 가 첨가되지 않은 Na_2CO_3 단독용액의 경우에서도 Re은 96 %, Te과 Cs 및 MoO_3 는 각각 99 %, MoO_2 는 26% 정도가 용해

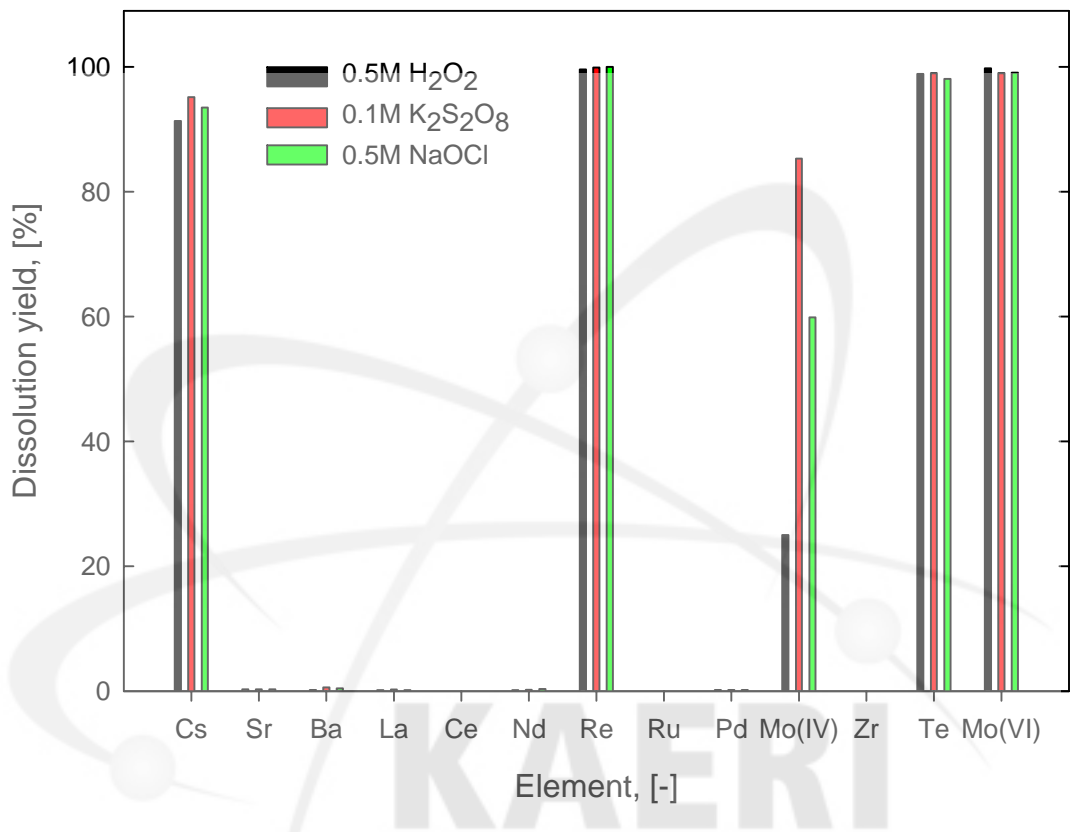


Fig. 12. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with various oxidants in the 0.5 M Na₂CO₃ solution for 2 hr-dissolution.

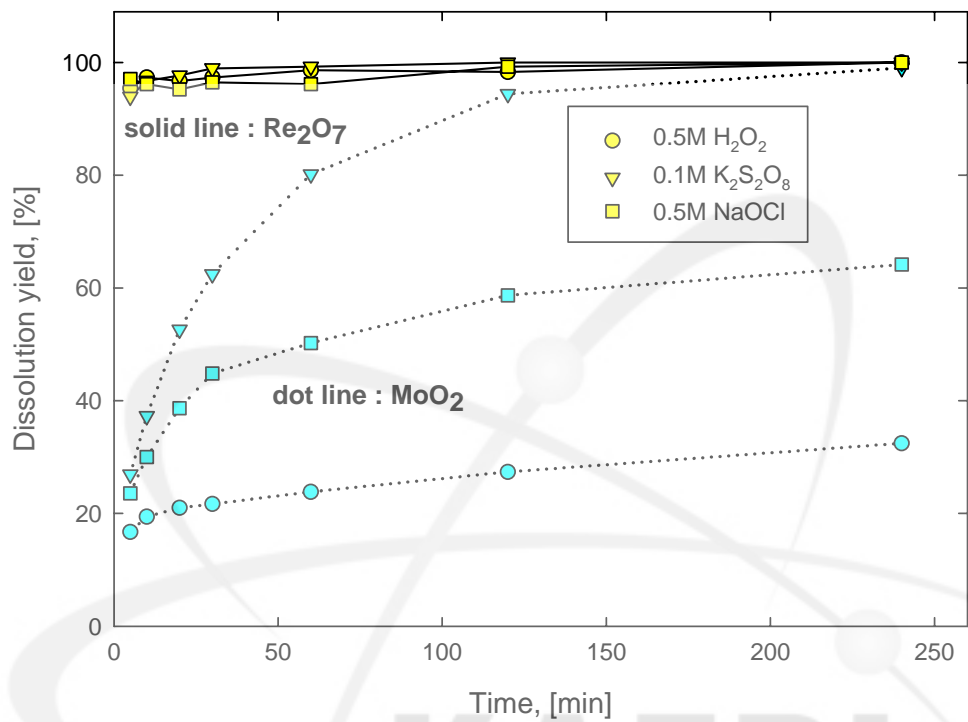


Fig. 13. Effect of the oxidation time on the dissolution yields of Re_2O_7 and MoO_2 in several oxidants containing the 0.5 M Na_2CO_3 solution.

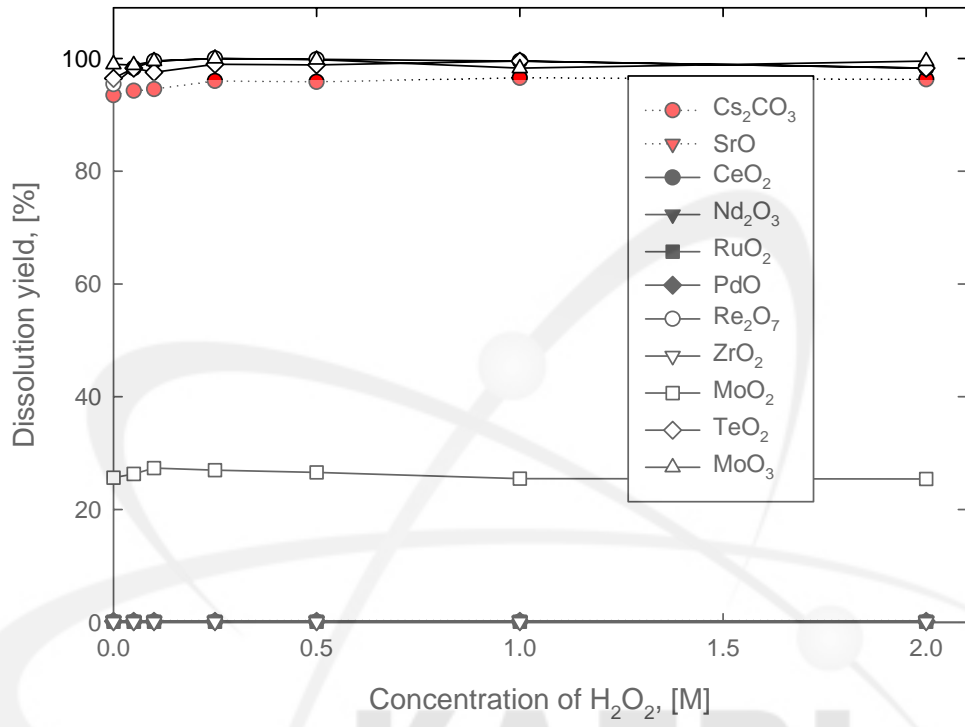


Fig. 14. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the concentration of H₂O₂ in the 0.5 M Na₂CO₃-x M H₂O₂ solution for 2 hr-dissolution.

침출되어 산화제 농도가 증가 할수록 UO_2 의 용해가 급격히 증가되는 경우 [12-14]와는 다른 현상을 보여 주고 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 우선 Re, Cs 및 MoO_3 경우는 탄산염 용액에서 용해할 때 각각 Re(VII) , Cs(I) , Mo(VI) 의 ReO_4^- , Cs^+ , MoO_4^{2-} 등 이들 금속이온이 가질 수 있는 가장 높은 산화가를 가지고 있다. 그러므로 이들은 H_2O_2 에 의해 산화/용해 되는 것이라기보다는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 Na_2CO_3 탄산염 용액에서의 본질적으로 높은 이들의 고유 용해도에 의해 용해되었기 때문에 H_2O_2 의 농도 증가에 따른 영향이 없는 것으로 보인다. 그러나 Te과 MoO_2 는 각각 산화가가 +4가인데 이들의 최고 산화가는 +6가이므로 [24], 용해 반응은 UO_2 의 산화/용해의 경우와 같이 우선 +4가의 용해도만큼 용해되고, 다시 산화제에 의해 +6가로 산화되어 용해될 것으로 추측된다. [25] 이때 이들의 용해율은 각각 +4가의 용해도와 +6가로의 산화 속도에 영향을 받고 있다. Te의 경우 Te(IV)의 $\text{TeO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 로 용해되고, 다시 H_2O_2 에 의해 용해성이 더 좋은 Te(VI)의 $\text{TeO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 로 산화/용해 될 수 있다. 그리고 Fig. 6과 같이 Te의 용해도가 Na_2CO_3 단독용액 (약 17 g/L)에서 보다 Na_2CO_3 - H_2O_2 용액 (약 46 g/L)에서 많이 증가되었음에도 불구하고 H_2O_2 의 농도 증가에 따른 Te의 용해율이 거의 영향이 없는 것처럼 보이는 것은 본 연구에서 사용한 TeO_2 의 량이 0.06 g으로 250 mL 용액으로 전량 용해시킬 경우 Te의 농도는 0.192 g/L로 Na_2CO_3 단독용액에서의 용해도 내에 존재하기 때문이다. 한편 MoO_2 의 경우 또한 Mo(IV)의 용해도만큼 우선 용해되고, 다시 H_2O_2 에 의해 안정한 Mo(VI)로 산화 용해되어 MoO_2 의 용해량을 증가 시킬 수 있다. 그러나 Fig. 6과 같이 Na_2CO_3 단독용액에서의 Mo(IV)의 용해도가 낮기 (약 1 g/L) 때문에 근본적으로 Mo(IV)가 적게 용해되며, Fig. 13과 같이 H_2O_2 에 의한 Mo(IV)의 산화 속도가 매우 느려 본 연구에서 수행한 산화시간 2 시간에서는 H_2O_2 의 농도 증가에 따른 Mo(IV)의 용해율이 거의 변화하지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 15에는 용해 2 시간, 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 계 (pH 11.6±0.2) 에서 용해 후 pH에 따른 각 원소의 용해율이 나타나 있다. 용해 전후의 pH 변화는 Table 5에 나타나 있으며, 이때 초기 pH는 HNO_3 또는 NaOH 를 각각 첨가하여 조정하였다. 초기 pH 2의 경우 Re, Te, Cs, Mo, Sr, Ba, La 등의 원소가 상당량 용해 침출되어 용해 후 pH가 6.5로 증가 폭이 비교적 크나 초기 pH를 증가 시킬수록 감소하여 pH 8 이상에서는 용해 전후의 pH 변화가 적다.

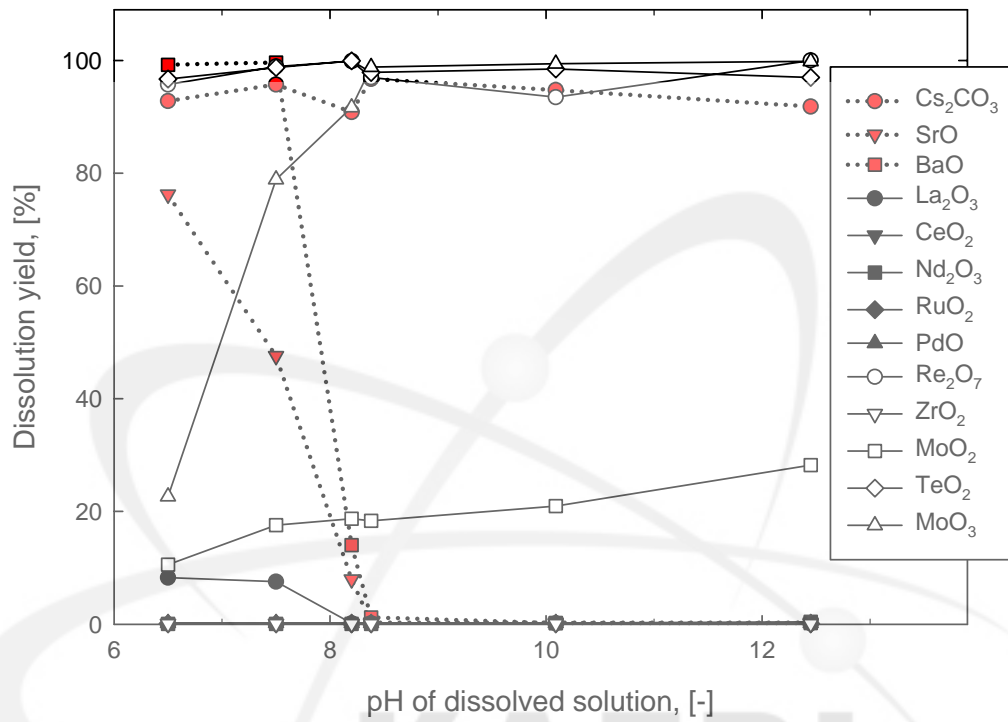


Fig. 15. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the pH of the dissolved solution in the 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 solution for 2 hr-dissolution.

Table 5. The changes of pH before and after dissolution in a 0.5M Na₂CO₃-0.5 M H₂O₂ solution.

Initial pH	2	4	6	8	10	12
pH after dissolution	6.5	7.5	8.2	8.4	10.1	12.5

Re, Te 및 Cs은 각각 용해 후 pH 변화 (pH 6.5~12.5)에 무관하게 Re과 Te은 98±2 %, Cs은 93±3 % 정도 용해 침출되었으며 MoO₃는 pH 증가에 따라 용해 침출이 증가하다가 pH가 9 이상으로 도달하면 99 % 이상이 용해 침출되었다. 이는 산화제가 함유되지 않은 (0.5M Na₂CO₃+0.5M NaHCO₃)의 혼합 탄산염 용액에서 Re, Te 및 Mo(VI)의 경우 pH 변화 (pH 2~10)에 무관하게 침전 반응이 전혀 일어나지 않고 모두 용액 내 존재한다는 Asano 등의 결과 [7]와, Re과 Te의 경우는 일치하나 Mo(VI)은 많은 차이를 보이고 있다. 반면에 MoO₂는 pH 7~11에서는 20±2%가 용해 침출되었으나, pH 12 이상에서는 약 29 % 까지 증가되는 경향을 보이고 있다. 그밖에 특이점으로는 알칼리 토금속의 Sr, Ba의 경우 pH 8 이하에서는 상당량이 용해 침출되었으나 (pH 6.5에서 Sr은 77 %, Ba은 99 % 용해 침출), pH 약 9 이상에서는 전혀 불용해 된다는 점이다. 이는 pH 6 이하에서는 Sr, Ba이 모두 용액 내 존재하나 pH 8 이상에서는 carbonate salt 형태로 모두 침전되어 용액 내 이들 원소가 함유되어 있지 않다는 Asano 등의 결과 [7]와 일치하고 있다. 그리고 란탄족 원소 (단 La₂O₃의 경우 pH 8 이하에서 약 8 % 이하 용해), 백금족 원소 및 Zr은 pH 변화에 무관하게 전혀 용해되지 않았다. 이는 Asano 등 [7]이 수행한 즉, ① 란탄족 원소 (Ce, Pr, La, Nd, Sm, Y 등)의 경우 pH 4 이하에서는 용액 내 존재하며, pH 6 이상에서는 모두 가수분해에 의해 침전된다는 것과, ② Zr의 경우 pH 2 이하에서는 용액 내 존재하지만 pH 4~6에서는 모두 침전되고 그 이상의 pH에서는 다시 재용해 된다는 것과, ③ 백금족 원소 (Pd, Ru)의 경우 Ru은 pH 변화에 무관하게 용액 내 존재하며, Pd은 pH 4 이하 및 pH 8 이상에서만 용액 내 존재한다는 등의 결과와는 다른 양상을 보여주고 있는 것이다. 이와 같이 본 연구 결과와 Asano의 결과가 일치되거나 또는 불일치되는 것은 근본적으로 적용하는 시스템이 다른데 기인하는 것 같다. 즉, 본 연구는 산화제가 함유된 탄산염 용액 (Na₂CO₃+H₂O₂)에 각 금속 원소의 산화물을 직접 용해하는데 반하여 Asano는 산화 분위기하에서 약질산과 약염산 (1 M 정도)으로 미리 전 핵종을 모두 용해시킨 다음, 여기에 산화제가 함유되지 않은 탄산염 혼합용액 (Na₂CO₃+NaHCO₃)을 첨가하여 침전 반응을 수행한데 원

인이 있는 것으로 사료된다. 이로부터 용해 후 pH는 10~12 정도에서 조업하는 것이 UO_2 의 선택적 용해 시 공용해 되는 FP 핵종을 최소화 시키는 데 효과적인 것으로 보인다.

Fig. 16에는 UO_2 용해 시 Na_2CO_3 보다 용해속도가 매우 빠른 것으로 발표된 [22] NaHCO_3 의 영향을 보기 위하여 용해 2 시간, 0.5 M NaHCO_3 -0.5 M H_2O_2 계에서의 용해 후 pH 변화에 따른 각 원소의 용해 거동이 나타나 있다. Fig. 15의 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 경우와 거의 유사한 거동을 보여 주고 있다.

2. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_2 계에서의 FP 산화/용해 침출 거동

Fig. 17에는 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 (mg/L)를 나타내었다. Re과 Cs은 용해 계에 상관없이 1,300 g/L 이상의 매우 높은 용해도를 보이거나, Te, Mo 및 U 등은 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 용액에서 보다 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_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. 18에는 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 용액에서 2시간 동안 용해된 SFPO 내 각 원소의 용해 농도와 용해율을 나타내었다. 용해 원소로는 Cs, Re, Te, Mo 및 U 등이 용해 침출될 뿐 (Nd의 경우 약 10 mg/L 정도 용해됨), 알칼리 토금속 (Sr, Ba), 란탄족 원소 (La, Ce), 백금족 원소 (Ru, Pd) 및 Zr 등의 용해 농도는 약 2 mg/L 이하로 거의 용해 침출되지 않았으며, 이때 불용해 원소 각각의 용해율은 모두 1 % 미만이었다. 용해 침출원소 중 Re 및 Te의 경우 Fig. 17에서 보는 바와 같이 알칼리 용액에서의 높은 용해도에 의해 거의 99 % 이상이 용해 침출되었으나, Mo는 28.3 %가 용해 침출되었다. 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 [18]로 대체하여 용해시킨 결과 96.7 %가 용해되었다. 이는 Cs_2O 가 증류수 및 탄산염 용액에서 용해도가 커 거의 모

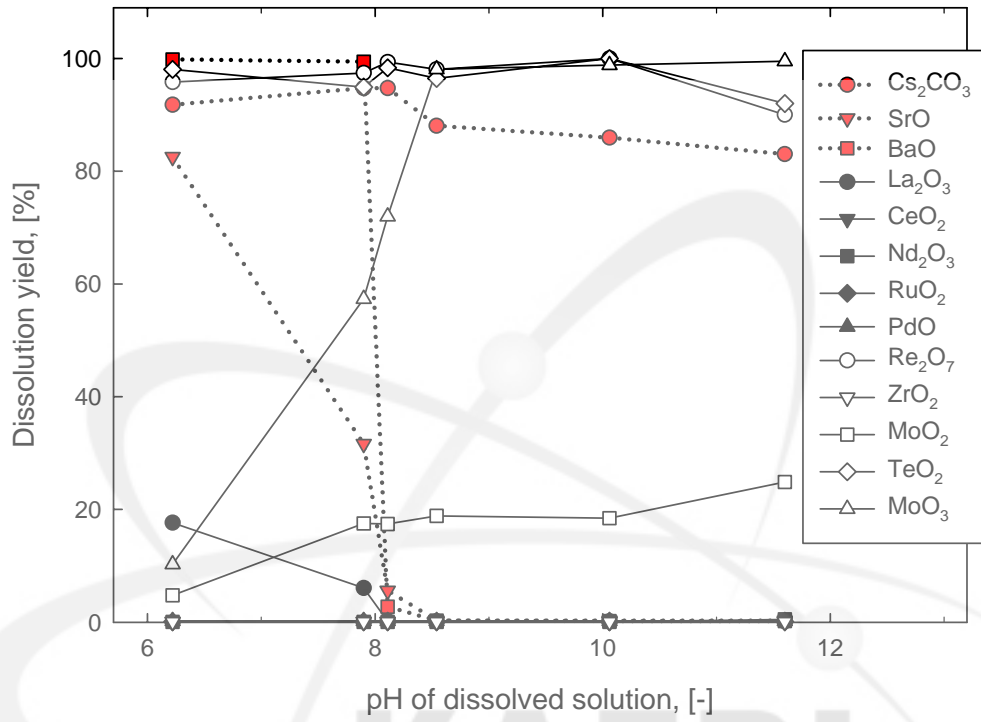


Fig. 16. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the pH of the dissolved solution in the 0.5 M NaHCO₃-0.5 M H₂O₂ solution for 2 hr-dissolution.

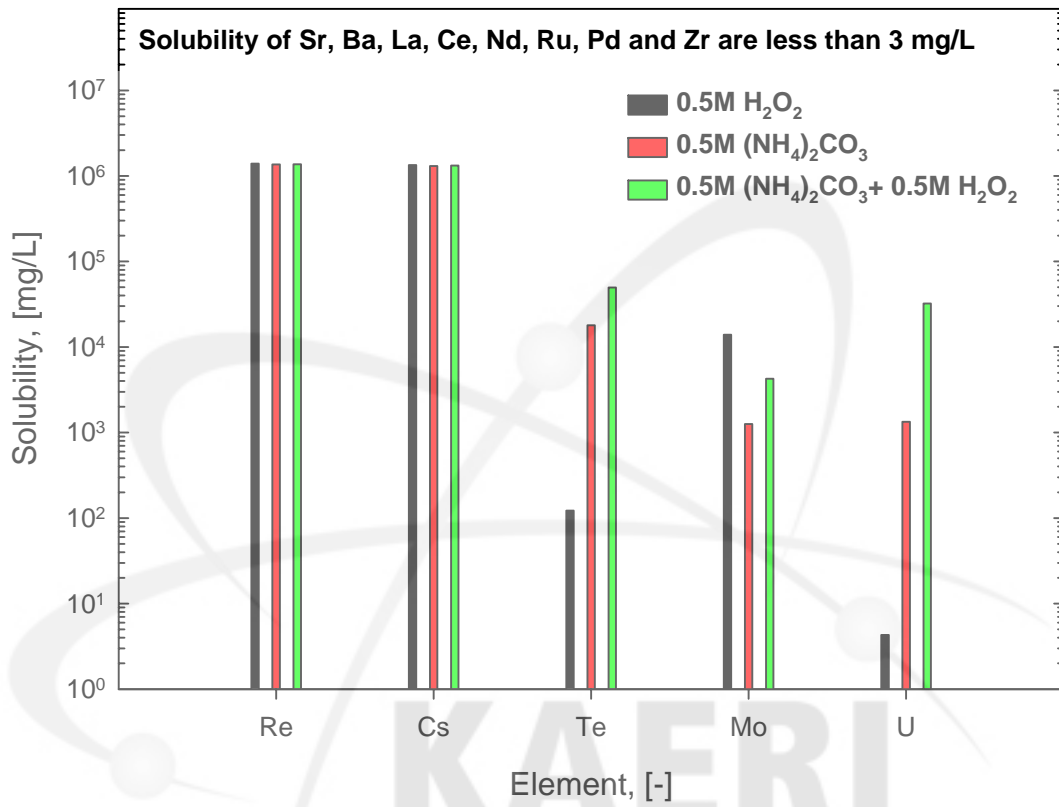


Fig. 17. Solubility of the simulated FP-oxides in H₂O₂, (NH₄)₂CO₃ and (NH₄)₂CO₃+H₂O₂ solutions.

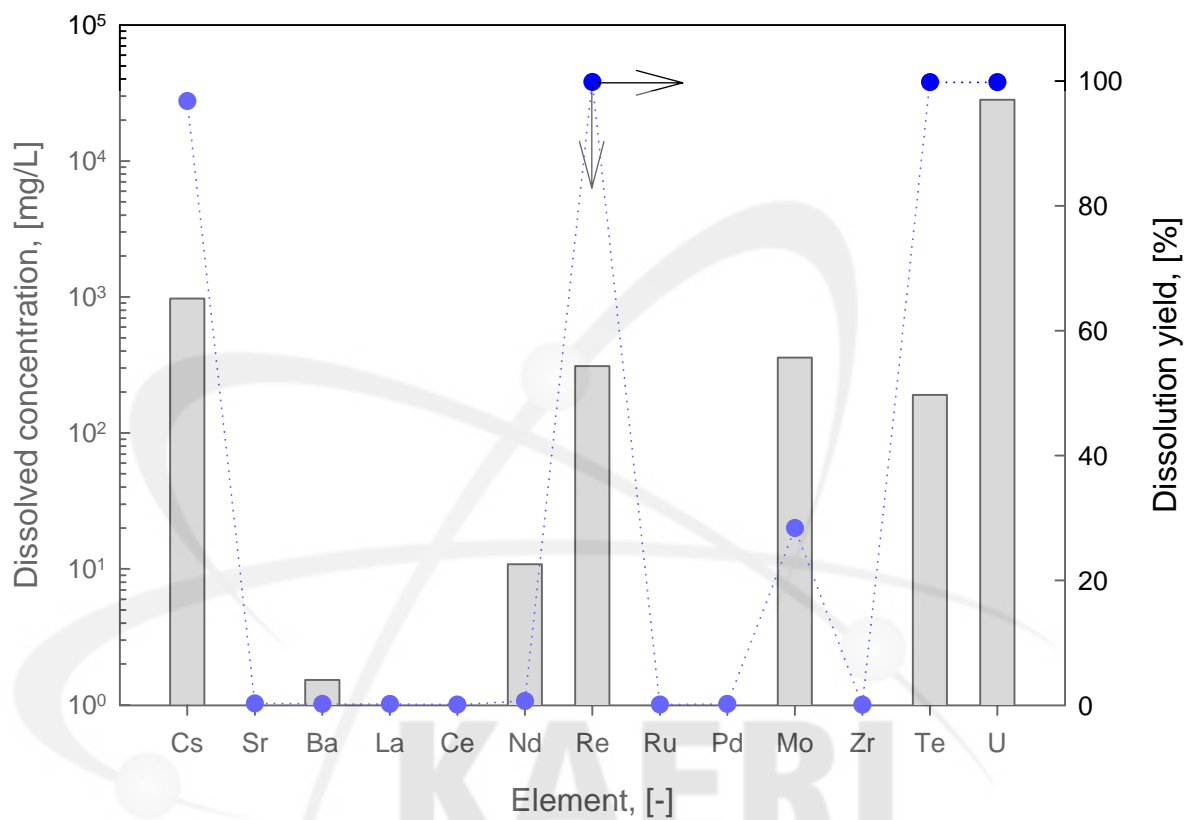


Fig. 18. Dissolved concentration and dissolution yields of the simulated FP-oxides in 0.5 M (NH₄)₂CO₃-0.5 M H₂O₂ solution for 2 hr-dissolution.

두 용해된다는 타 연구자의 결과와 비슷하며 [11,19], 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, 2 시간 용해) 시킨 결과 거의 모두 용해되었기에, Re, Te, Cs 및 Mo 등과 함께 U이 공용해 될 것으로 판단된다. 이는 Fig. 17에서 보는 바와 같이 $(NH_4)_2CO_3-H_2O_2$ 에서 UO_2 의 용해도가 U 기준 약 35 ± 3 g/L 인데 기인한다.

Fig. 19는 x M $(NH_4)_2CO_3-0.5$ M H_2O_2 계에서 용해시간 변화에 따른 Re_2O_7 과 MoO_2 의 용해율을 보여준다. Re은 $(NH_4)_2CO_3$ 농도에 무관하게 용해시간 10 분경과 후 4 시간까지의 용해율이 98 ± 2 %로 $(NH_4)_2CO_3$ 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 $(NH_4)_2CO_3$ 농도 증가에 따라서는 별 영향이 없으나, 용해시간 증가에 따라서는 서서히 증가하여 용해시간 4시간에서 약 33 ± 2 %가 용해 침출되었다. 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 [15]와 상반되고 있다.

Fig. 20은 0.5 M $(NH_4)_2CO_3-0.5$ 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. 17의 용해도 측면에서 보면 Cs, Re 및 Te 모두 99 % 이상 용해되어야 함에도 불구하고 Cs의 경우 용해율이 다소 감소하고 있는데 이는 실험 분석상의 오차에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 21은 용해시간 2 시간, x M $(NH_4)_2CO_3-0.5$ M H_2O_2 계에서 $(NH_4)_2CO_3$ 농도 변화에 따른 각 원소의 용해율이다. $(NH_4)_2CO_3$ 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. 17에서 보는 바와 같이 $(NH_4)_2CO_3-H_2O_2$ 용액에서 이들의 용해도가 매우 낮아 거의 용해 침출되지 않았다. 용해원소 중 Re과 Te은 $(NH_4)_2CO_3$ 의 농도 증가에 무관하게 거의 전량이 용해 침출 (99 ± 1 %) 되는데 반하여, Cs은 94 ± 2 %가, 그리고 Mo는 0.01 M $(NH_4)_2CO_3$ 에서 약 30 %가 용해 침출된 것을 시작으로 1 M $(NH_4)_2CO_3$ 까지 농도를 증가시켜도 28 ± 2 % 범위에서 용해되어 $(NH_4)_2CO_3$ 의 농도 변화에 따른 영향은 거의 없었다. 이 결과로부터 $(NH_4)_2CO_3-H_2O_2$ 계에서 $(NH_4)_2CO_3$ 의 농도를 증가시키더라도 SF 내 Re, Te, Cs

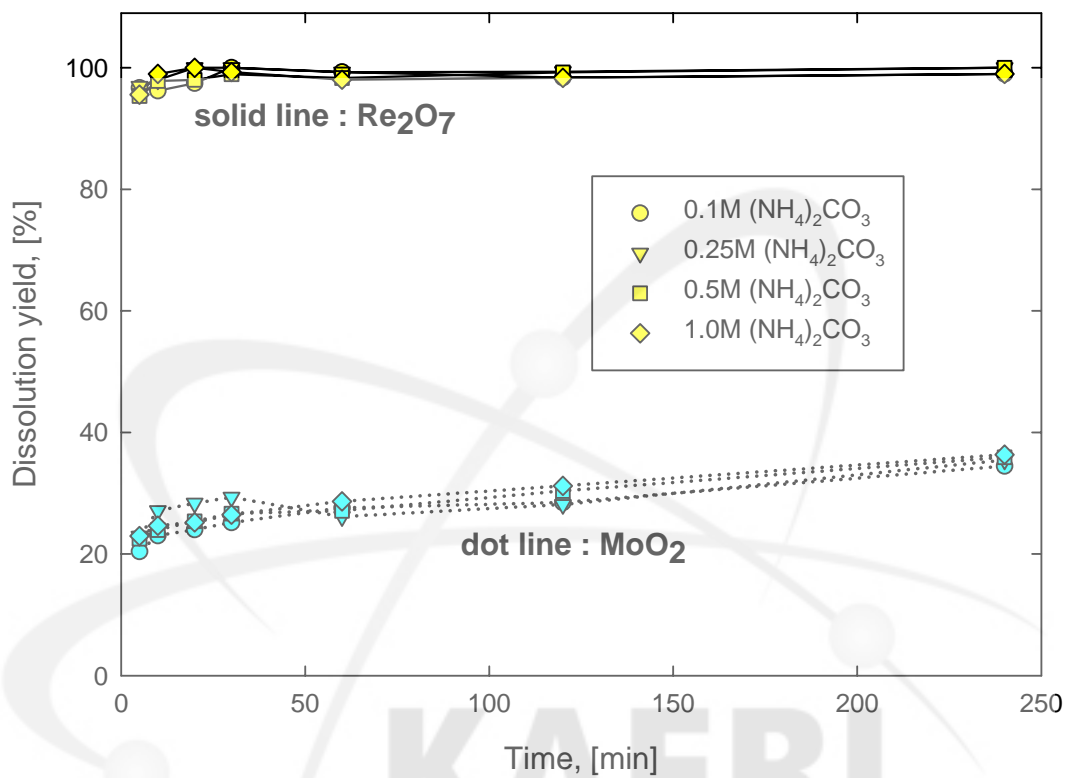


Fig. 19. Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Re₂O₇ and MoO₂ in various carbonate systems containing 0.5 M H₂O₂.

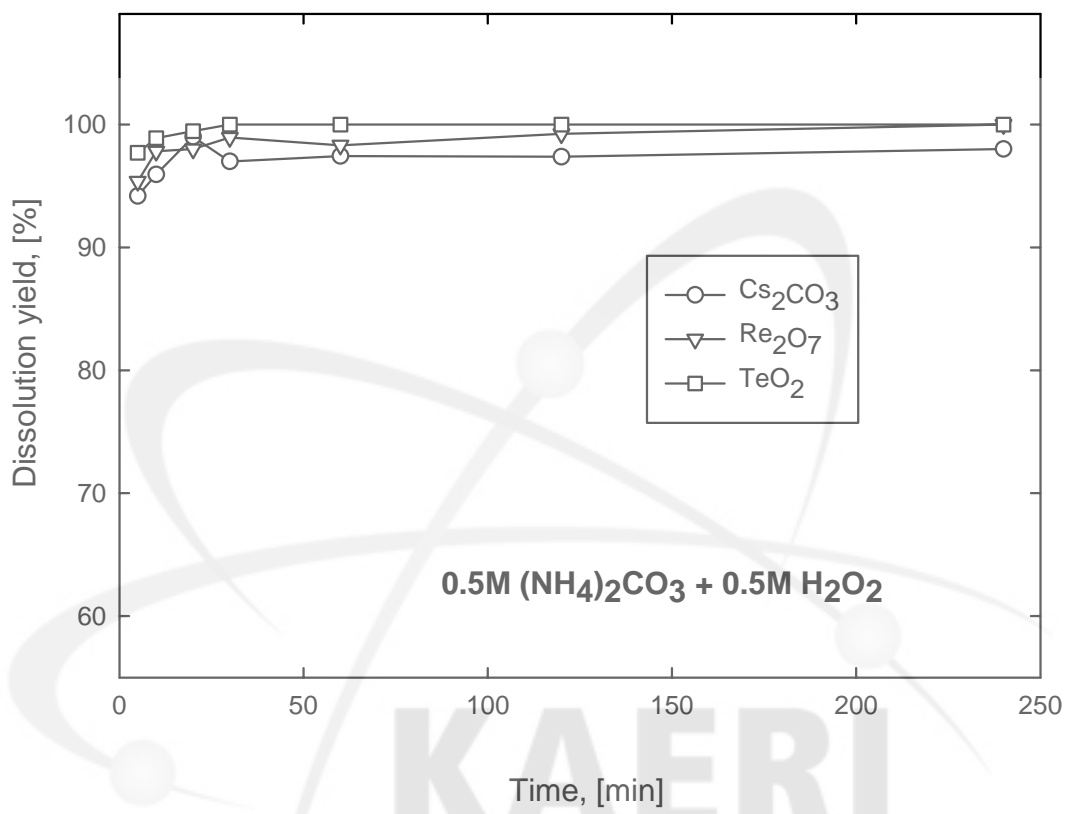


Fig. 20. Effect of the dissolution time on the dissolution yields of Cs₂CO₃, Re₂O₇ and TeO₂ in 0.5 M (NH₄)₂CO₃-0.5 M H₂O₂ solution.

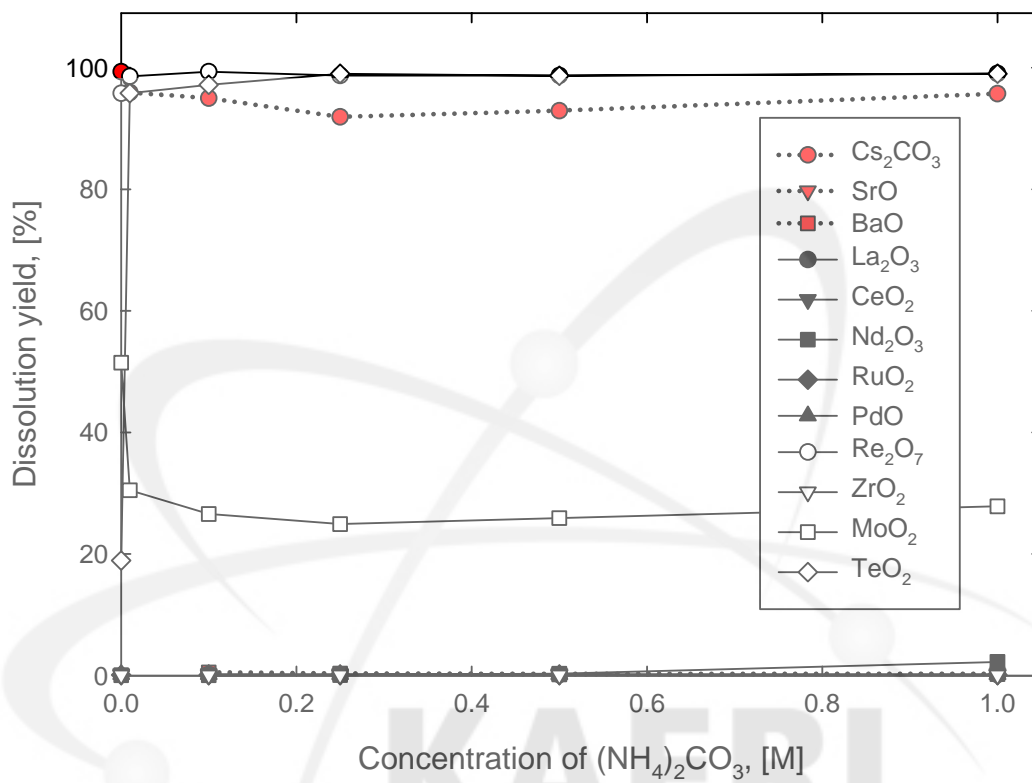


Fig. 21. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in x M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 solution for 2 hr-dissolution

및 Mo 등의 산화물에 대한 각각의 용해율은 크게 변하지 않을 것으로 예측된다.

한편 Fig. 22는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 가 함유되지 않은 즉, H_2O_2 단독용액의 경우를 자세히 보기 위한 것으로 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 농도를 0.1 M 까지만 나타낸 각 원소의 용해율이다. 0.5 M H_2O_2 에서 Re 및 Cs은 Fig. 17에서 보는 바와 같이 높은 용해도로 인해 모두 용해 침출되지만, Te은 19 %, Mo는 52 %가 용해 침출되었다. 이는 Fig. 18, Fig. 19 및 Fig. 20의 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_2 용액에서의 산화/용해 침출 거동, 즉 Te은 매우 높은 용해도와 빠른 용해 속도를 보인다는 결과와, Mo는 낮은 용해도와 낮은 용해속도를 보인다는 결과와 큰 차이를 보이고 있다. 그러나 이런 용해 침출거동은 Fig. 17의 0.5 M H_2O_2 용액에서 이들의 용해도로도 예측 가능하며, Mo의 산화/용해 침출이 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_2 용액에서 보다 H_2O_2 단독용액에서 더 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

Fig. 23에는 용해시간 2 시간, 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 [15])는 0.1 M 이고 나머지는 모두 0.5 M 이었으며, 각 산화제에 따른 용해 전후의 용액 내 pH는 9.03 ± 0.02 로 거의 변화가 없었다. 산화제 종류에 무관하게 Re 및 Te은 각각 99 ± 1 %, Cs은 96 ± 1 % (H_2O_2 의 경우 91.8 % 용해)가 용해 침출되었다. 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 용해 침출되었다. 이는 각 산화제의 표준 환원전위 차에 기인하는 것 같으며, 알카리 용액에서 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{NaOCl} \geq \text{H}_2\text{O}_2$ 순으로 보고되고 있다 [20]. 그리고 Mo를 완전히 용해 침출시키기 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 [15]도 H_2O_2 가 다른 어떤 산화제보다도 탄산염 용액에서 UO_2 의 용해 속도 및 용해 량 측면에서 가장 우수하며, H_2O_2 의 산화 분위기하에서 UO_2 를 용해할 경우 FP에 대한 제염계수가 최대치에 도달한다고 발표하고 있다.

Fig. 24에는 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 종류에 무관하게 10분 이내에 매우 빨리 용해가 완료되는 것으로 관찰되었다. 그러나 Mo의 경우는 Re 보다는 용해속도가 매우 느리나, 산화력이 제일 좋은 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 경우 용해 1 시간이 경과한 후부터 상당량이 용해되어 2 시간 경과 후에는 96.8 %, 4 시간에는 거의 100 %가 용해 침출되었다. 이때 NaOCl

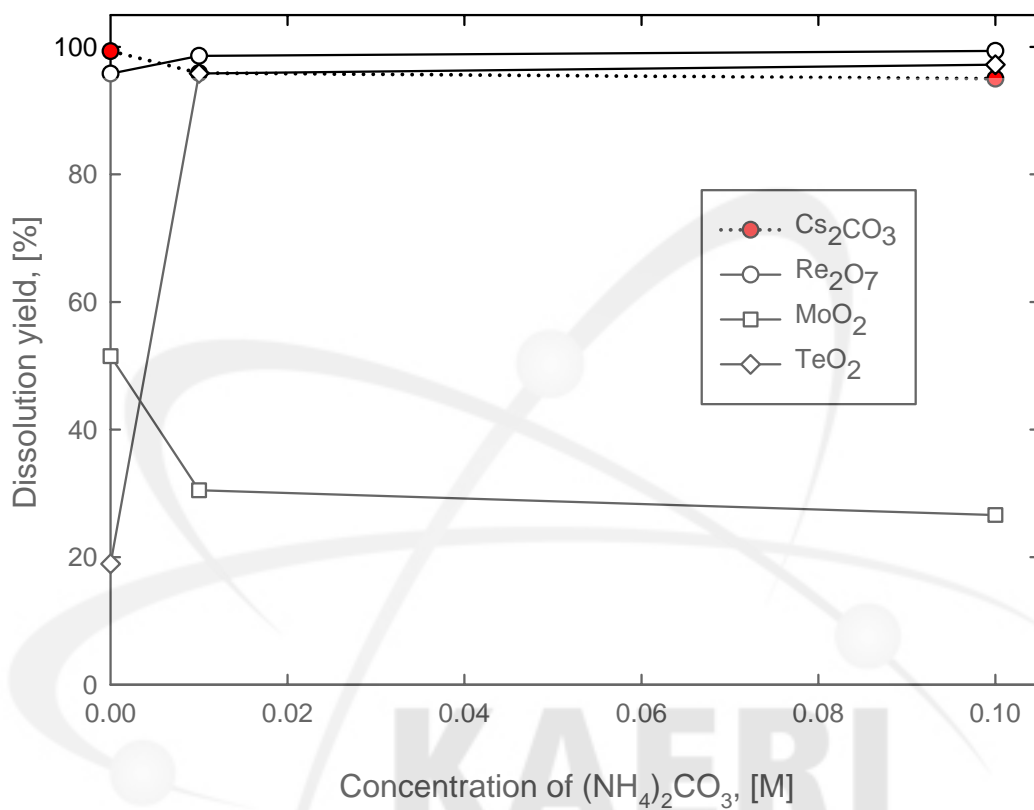


Fig. 22. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in x M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 solution (less than 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) for 2 hr-dissolution

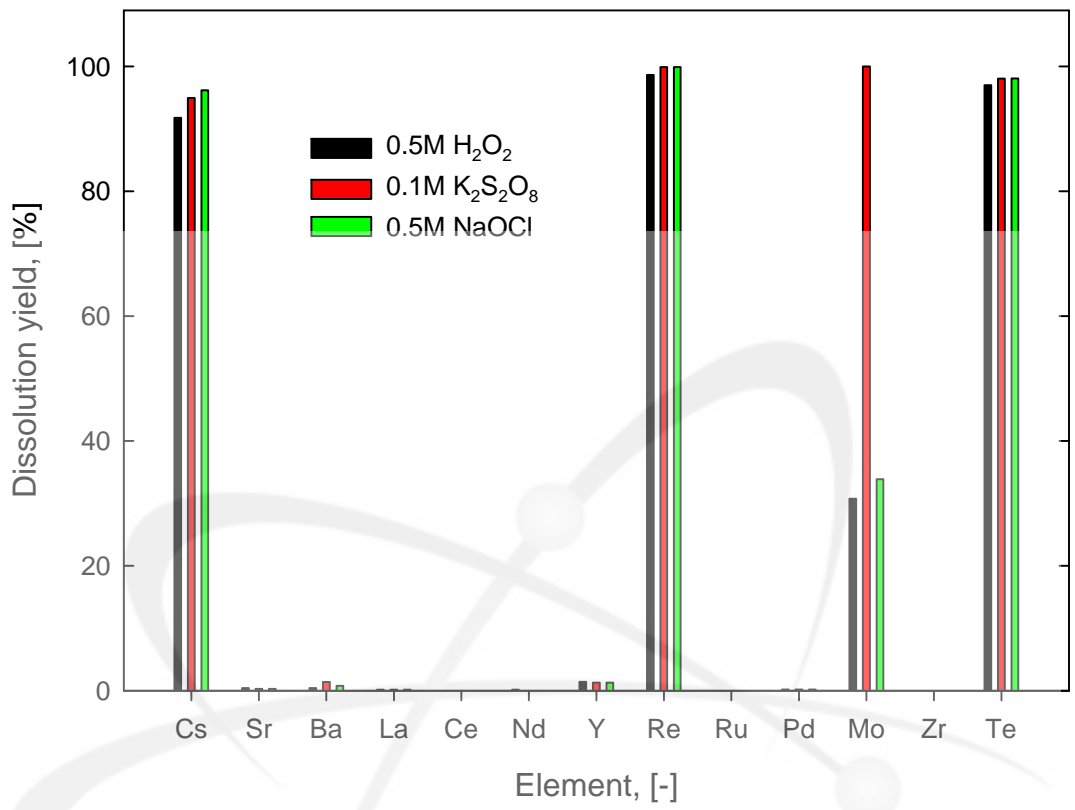


Fig. 23. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with various oxidants in 0.5 M (NH₄)₂CO₃ solution for 2 hr-dissolution.

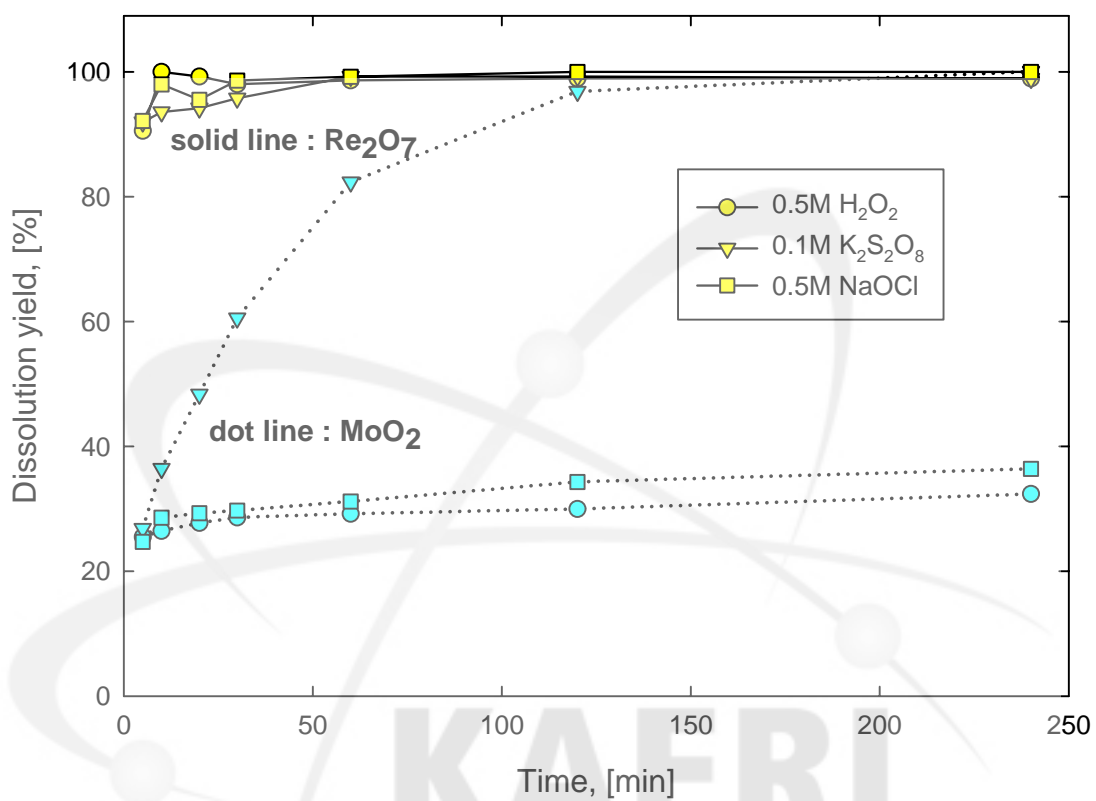


Fig. 24. Effect of oxidation time on dissolution yields of Re_2O_7 and MoO_2 in 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution with kinds of oxidants.

에서는 36.4 %, H₂O₂에서는 32.3%가 각각 용해 침출되어 H₂O₂가 FP를 최소로 용해시키는 산화제임을 알 수 있었으며, H₂O₂에 의한 MoO₂의 산화/용해가 매우 느리게 진행됨을 재확인 할 수 있었다.

Fig. 25에는 용해시간 2 시간, 0.5 M (NH₄)₂CO₃-x M H₂O₂ 계에서 H₂O₂의 농도 변화에 따른 각 원소의 용해율을 나타내었다. 이때 H₂O₂의 농도 증가에 따른 용해 전후의 용액 내 pH는 9.04±0.02로 거의 변화가 없으며 Re, Te, Cs 및 Mo 등을 제외한 기타 원소는 모두 용해 침출되지 않았다. Re 및 Te은 99±1 %, Cs은 94±2 %, Mo는 29±2 % 범위로 H₂O₂의 농도 증가에 무관하게 용해 침출되었다. 그리고 H₂O₂가 첨가되지 않은 (NH₄)₂CO₃ 용액의 경우에서도 Re 및 Te은 99 %, Cs은 93 %, Mo는 29 % 정도가 용해 침출되어 산화제 농도가 증가 할수록 UO₂의 용해가 급격히 증가되는 경우 [12-15]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 ReO₄⁻, Cs⁺ 등으로 이들 원소가 가질 수 있는 가장 높은 산화가를 가지고 있다. 그러므로 이들은 H₂O₂에 의해 산화/용해되는 것이라기보다는 Fig. 17에서 보는 바와 같이 (NH₄)₂CO₃ 탄산염 용액에서의 높은 고유 용해도에 의해 용해되었기 때문에 H₂O₂의 농도 증가에 따른 영향이 없는 것으로 보인다. 그러나 Te과 Mo는 TeO₂, MoO₂로 각각 산화가가 +4가인데 반하여 이들의 최고 산화가는 +6가 이므로 [24], 용해 반응은 우선 +4가의 용해도만큼 용해되고, 다시 산화제에 의해 +6가로 산화되어 용해될 것으로 추측된다 [25]. 이때 이들의 용해율은 각각 +4가의 용해도와 +6가로의 산화 속도에 영향을 받는다. Te의 경우 Te(IV)의 TeO₂(OH)₂²⁻로 용해되고, 다시 H₂O₂에 의해 용해성이 더 좋은 Te(VI)의 TeO₂(OH)₄²⁻로 산화·용해될 수 있다. 그리고 Te의 용해도가 Fig. 17과 같이 (NH₄)₂CO₃ 용액에서 보다 (NH₄)₂CO₃-H₂O₂ 용액에서 많이 증가 되었음에도 불구하고 H₂O₂의 농도 증가에 따라 Te의 용해율이 거의 영향을 받지 않는 것처럼 보이는 것은 본 연구에서 사용한 Te이 TeO₂ 0.060 g으로 이를 250 mL에 전량 용해시킬 경우 이의 농도는 Te 기준 0.019 g/L로 (NH₄)₂CO₃ 용액에서의 Te의 용해도 내에 존재하기 때문이다. 그리고 Mo의 경우 또한 Mo(IV)의 용해도만큼 우선 용해되고, 다시 H₂O₂에 의해 안정한 Mo(VI), MoO₄²⁻로 산화·용해되어 Mo의 용해량을 증가 시킬 수 있다. 그러나 Fig. 17에서 보는 바와 같이 (NH₄)₂CO₃ 용액에서 Mo의 용해도가 낮기 때문에 근본적으로 Mo가 적게 용해되며 또한 Fig. 24와 같이 H₂O₂에 의한 이의 산화 속도가 매우 느려 본 연구에서 수행한 산화/용해 시간 2 시간 동안에는 H₂O₂의 농도 증가에 따른 Mo의

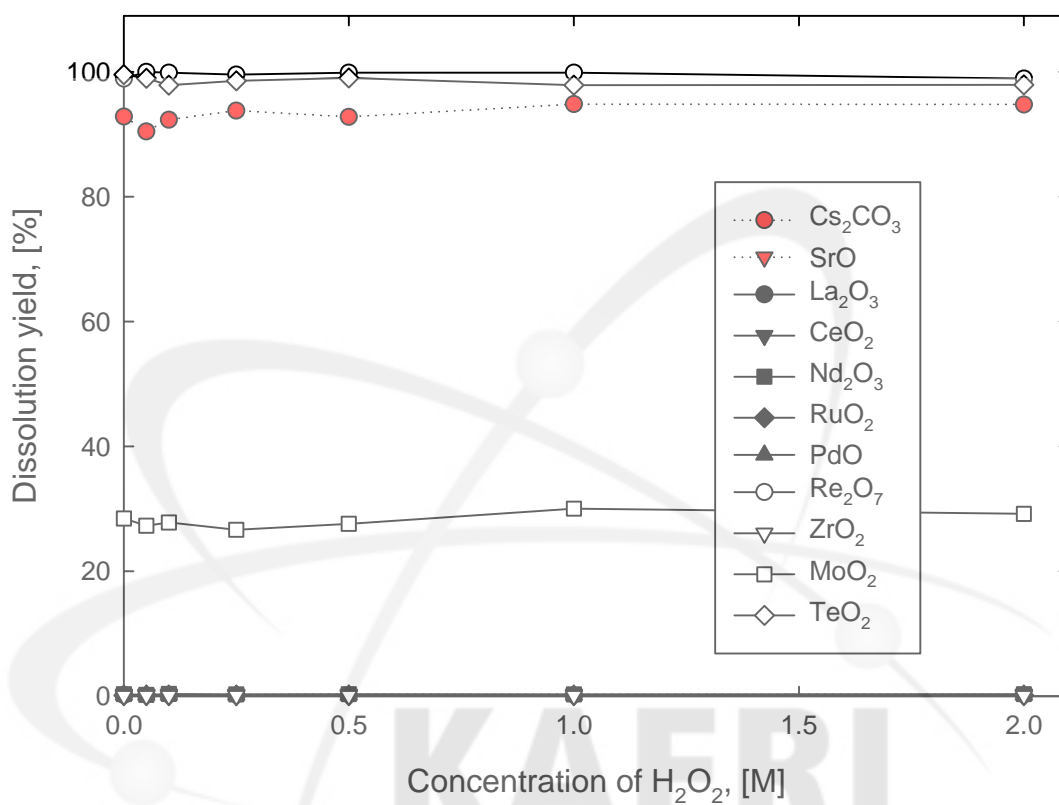


Fig. 25. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with concentration of H₂O₂ in 0.5 M (NH₄)₂CO₃-x M H₂O₂ solution for 2 hr-dissolution.

용해율이 거의 변화하지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 26은 용해시간 2 시간, 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 계에서 용해 후 용액의 pH 변화에 따른 각 원소의 용해율을 보여준다. 용해 전후의 pH 변화는 Table 6에 나타나 있으며, 이때 초기 pH는 HNO_3 또는 NaOH 를 각각 첨가하여 조정하였다. 초기 pH 2~4의 경우 Cs, Re, Te, Mo, Sr, Nd 등의 원소가 용해되어 용해 후 용액의 pH가 다소 증가하였으나, 초기 pH 8 이상에서는 용해 전후의 pH 변화가 거의 없었다.

Table 6. The changes of pH before and after dissolution in 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -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

Re, Te 및 Cs은 각각 용해 용액의 pH 증가에 따라 용해율이 감소하는 경향으로 pH 8까지는 거의 $97\pm 3\%$ 범위로 감소폭이 그리 크지 않으나, pH 11.3에서는 Re은 89.6 %, Te은 93.6 %, Cs은 84.9 %가 용해 침출되어 감소폭이 증가하였다. 반면에 Mo의 경우는 상기 핵종과는 반대로 pH 증가에 따라 다소 증가하는 경향으로 pH 11.3에서 34.1 %가 용해 침출되었다. 그리고 Sr의 경우에는 pH 8 이하에서 상당량이 용해되기 시작하여 pH 4.2에서는 92.4 % 용해 침출되었으나, pH 약 9 이상에서는 전혀 용해되지 않고 있다. 한편 란탄족 원소 (단 Nd_2O_3 의 경우 pH 4.2에서 약 5 % 용해), 백금족 원소 (Ru, Pd) 및 Zr은 pH 변화에 무관하게 전혀 용해 침출되지 않았다. 이런 현상은 적용 계가 혼합 탄산염 용액 (0.5 M Na_2CO_3 + 0.5 M NaHCO_3)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 [7]와 일치하고 있다. 그러나 란탄족 원소나 백금족 원소, Zr 등은 다른 결과를 보이고 있다. 이는 본 연구가 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_2 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 UO_2 를 산화/용해할 경

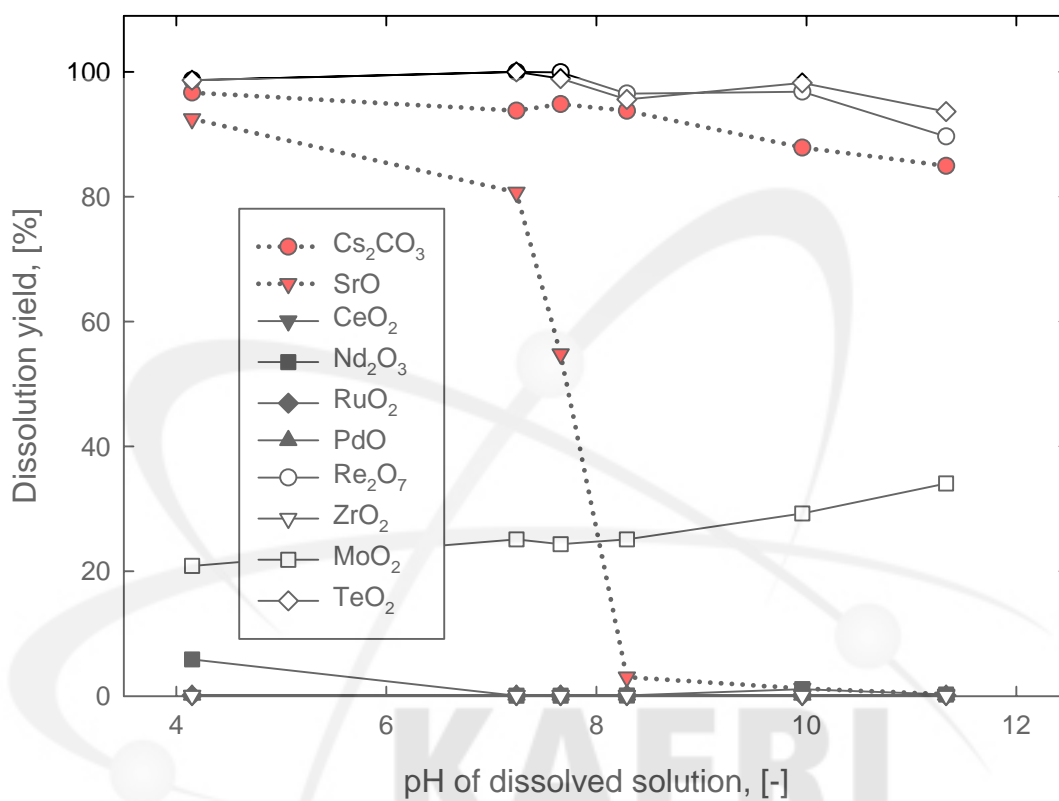


Fig. 26. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the pH of dissolved solution in 0.5 M (NH₄)₂CO₃-0.5 M H₂O₂ solution for 2 hr-dissolution.

우 공용해되는 FP를 최소화하는 데 효과적일 것으로 보인다.

Fig. 27은 용해 속도가 carbonate 용액에서 보다 빠른 것으로 발표되고 있는 bi-carbonate 용액의 영향 [22]을 검토하기 위한 것으로 0.5 M NH_4HCO_3 -0.5 M H_2O_2 계에서 2 시간 동안 용해한 용해 용액 내 pH 변화에 따른 각 원소의 용해 거동을 나타낸 것이다. Fig. 26의 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 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 용해 침출되어 NH_4HCO_3 - H_2O_2 용액에서의 Mo 용해 또한 매우 느리게 진행됨을 알 수 있었다.

제 4 절 결 언

Na_2CO_3 - H_2O_2 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_2 탄산염 용액에 의한 FP-산화물의 산화/용해 침출거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다. FP-산화물을 최소로 용해시키기 위한 산화제로는 탄산염 용액 (Na_2CO_3 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)에 관계없이 H_2O_2 가 가장 우수하였다.

Na_2CO_3 - H_2O_2 탄산염 계의 경우 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 에서 U과 함께 용해 침출되는 FP 원소로는 Re, Te, Cs, Mo 등이 있으며, 용해 2시간에서 Re, Te 및 MoO_3 는 98 ± 2 %, Cs은 93 ± 2 %, MoO_2 는 26 ± 3 %가 각각 용해 침출되었다. Re, Te, Cs 및 MoO_3 의 용해 반응은 Na_2CO_3 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 H_2O_2 의 함유 여부에 무관하게 매우 빠르게 이루어지고 있으며, Na_2CO_3 농도 및 H_2O_2 의 농도 증가에 거의 영향이 없었다. 반면에 MoO_2 는 H_2O_2 에 의한 산화/용해로 매우 느리게 진행되고 있으며, 용해율은 용해시간 증가에 따라 서서히 증가하였다. 그리고 FP-산화물의 산화용해에서 가장 큰 영향을 미치는 요인으로는 용액 내 pH 이며, U의 산화/용해 침출시 FP의 공용해를 방지하기 위해서는 pH 10~12 정도에서 수행하는 것이 효과적이었다.

반면에 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O_2 탄산염 계의 경우 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -0.5 M H_2O_2 에서 용해되는 FP 원소로는 Re, Te, Cs, Mo 등이 있으며, 용해시간 2시간에서 Re 및 Te은 각각 98 ± 2 %, Cs은 94 ± 2 %, Mo는 29 ± 2 %가 용해 침출되었다. 그리고 Re, Te 및 Cs의 용해는 각각 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 H_2O_2 의 함유 여부에 상관없이 매우 빠르게 이루어지고 있으며, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 농도 및 H_2O_2 의 농도 증가에 거의 영향을 받지 않았다. 반면에 Mo는 H_2O_2 에 의한 산화/용해가 매우 느리게 진행되고 있으며, 용해시간 증가에 따라 용해율이 서서

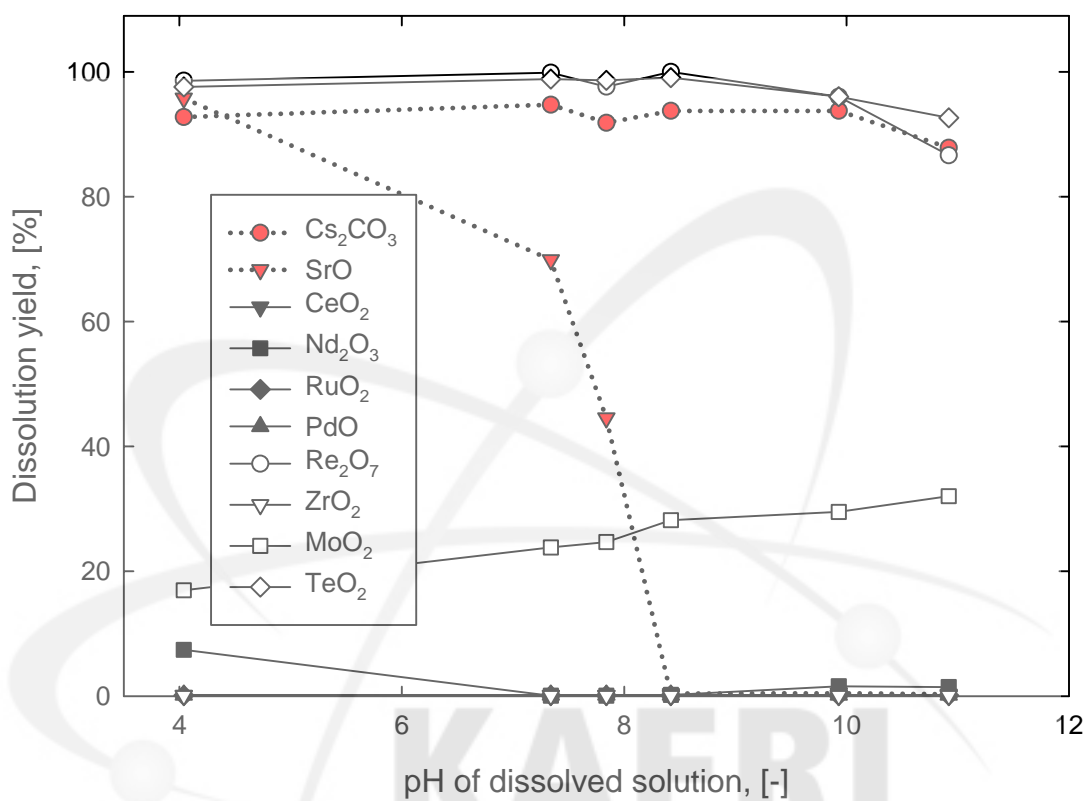


Fig. 27. Dissolution yields of the simulated FP-oxides with the pH of dissolved solution in 0.5 M NH₄HCO₃-0.5 M H₂O₂ solution for 2 hr-dissolution

히 증가하여 용해 4 시간 후에는 약 33 %가 용해침출 되었다. 한편 용액 내 pH 는 FP-산화물의 산화/용해에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로, pH 7 이하에서는 Sr 등이 상당량 함께 용해되므로, U의 산화/용해 침출 시 FP의 공용해를 방지하기 위해서는 pH 9~10에서 수행하는 것이 효과적이다. 0.5 M Na_2CO_3 -0.5 M H_2O_2 계와 비교하여 용해침출 원소 및 용해속도는 거의 비슷하였으나, 용해량은 다소 많이 용해되었다.



제 4 장 연구개발의 대외 기여도

본 연구에서 개발하려는 기술은 전 세계적으로 태동 단계에 있어 새롭게 설정되는 탄산염 용액 계에 관한 많은 열역학적 자료 및 용액 화학적 기본 특성자료 확보와 이에 대한 이론적/실험적 검증이 요구되고 있는 상태이다. 그러므로 현재는 실험 결과의 신뢰도 제고를 위한 반복되는 실험과 구성 공정에 대한 합리성/적합성 평가 그리고 이에 관련한 이론적/실험적 평가를 통한 체계적이며 지속적인 연구가 수행되어야 할 것으로 보인다. 향후 개발기술의 실증 (SF 적용)은 현재 여건 상 국내에서의 실증이 매우 어려우므로 미국 등의 국외에서 수행되어야 할 것으로 보인다.



제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

본 연구개발 결과는 탄산염 용액에서 SF로부터 U만을 산화/용해 침출시키는 공정 개발이나 또는 U과 공용해되는 FP 핵종 중에서 처분환경 저해핵종 (Tc, Cs 등)을 제거하기 위한 공정 개발에 중요한 기초 자료로 활용될 것임.



제 6 장 참고 문헌

1. Report to Congress, "DOE Spent Nuclear fuel recycling program plan", US Department of Energy, USA, (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. C. Medic, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, J. P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, and R. Odoj, "New partitioning techniques for minor actinides", Final Report, EUR-19149, (2000).
4. 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), "Process for recovering isolated uranium from spent nuclear fuel using a highly alkaline carbonate solution", US Patent Application No. 12/337,599 (2008).
5. 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**, 170-179 (2008).
6. K. W. Kim, Y. H. Kim, S. Y. Lee, E. H. Lee, K. C. Song and K. S. Song, "Study on electrolytic recoveries of carbonate salt and uranium from a uranyl peroxy carbonato complex solution generated from a carbonate leaching process", Ind. Eng. Chem. Res., **48**, 2085-2092 (2009).
7. 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**, 198-210 (1997).
8. N. Asanuma, Y. Asano, M. Harada, H. Tomiyasu, K. Mizumachi, Y. Ikeda, M. Asou and M. Hannzawa, "Concept of a new nuclear fuel reprocessing system using actinyl(VI) carbonato complexes under mild aqueous conditions", RECORD 98, **3**, 709-716 (1998).

9. 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), 866-871 (2001).
10. D. L. Clark, D. E. Hobart, and Mary P. Neu, "Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry", *Chem. Rev.*, **95**, 25-48 (1995).
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**, 231-243 (2001).
12. J. Gimenez, E. Baraj, M.E. Torrero, I. Casas, and J. de Pablo, "Effect of H_2O_2 , NaClO and Fe on the dissolution of unirradiated UO_2 in NaCl 5mol/kg. Comparison with spent fuel dissolution experiments", *J. Nucl. Mater.*, **238**, 64-69 (1996).
13. D. Dong and G. F. Vandegrift, "Kinetics of dissolution of uranium metal foil by alkaline hydrogen peroxide", *Nucl. Sci. Eng.*, **124**, 473-481 (1996).
14. 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 UO_2 by hydrogen peroxide as a function of pH", *J. Nucl. Mater.*, **35**, 225-231 (2005).
15. 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 UO_2 in aqueous carbonate media", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 8188-8193 (2004).
16. J. N. Sharma, K. Bhattacharya, R. G. Swami, S. K. Tangri, and T. K. Mukherjee, "Studies of the kinetics of UO_2 dissolution in carbonate-bicarbonate medium using NaOCl as oxidant", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **214** (3), 223-233 (1996).
17. 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).
18. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th Edition, McGraw-Hill Book Company., (1979).
19. 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), 255-262 (2006).
20. H. Kleykamp, "The chemical state of the fission products in oxide fuels", *J. Nucl. Mater.*, **131**, 221-246 (1985).
21. C. T. Walker, V. V. Rondinella, D. Papaioannou, S. Van Winckel, W. Goll, and R. Manzel, "On the oxidation state of UO₂ nuclear fuel at a burn-up of around 100 MWD/ kg HM", *J. Nucl. Mater.*, **345**, 192-205 (2005).
22. 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), 486-488 (2000).
23. A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, "Standard potentials in aqueous solution", Marcel Dekker Inc. NY, (1985).
24. C. F. Baes, Jr., and R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Robert E. Krieger Pub. Company, Malabar, Florida, (1986).
25. 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**, 66-74 (1997).

KAERI

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드	
KAERI/TR-3787/2009					
제목 / 부제		탄산염 계에서 FP 산화물의 산화-용해 침출 연구			
연구책임자 및 부서명 (AR,TR 등의 경우 주저자)		이 일 희 (핵주기 공정 기술 개발부)			
연구자 및 부서명		김 광 옥, 임 재 관, 정 동 용, 양 한 범, 조 기 수 서 희 승, 김 연 화, 이 세 윤 (핵주기 공정 기술 개발부)			
출 판 지	대전	발행기관	한국 원자력 연구원	발행년	2009.7
페 이 지	69 p.	도 표	있음(o), 없음()	크 기	210 x 297 Cm.
참고사항					
공개여부	공개(o), 비공개()		보고서종류	기술 보고서	
비밀여부	대외비(), _ 급비밀				
연구위탁기관			계약번호		
초록 (15-20줄내외)		<div style="text-align: center; font-size: 2em; opacity: 0.3; font-weight: bold;">KAERI</div>			
<p>본 연구는 12 성분의 모의 FP-산화물을 대상으로 각각 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 탄산염 용액에서 SF를 산화/용해할 시 U과 함께 공용해 되는 FP의 산화/용해 침출 특성을 탄산염 용액의 농도 및 용해시간 변화, 다양한 산화제에 따른 산화제 농도 및 산화시간 변화 그리고 용해 후 탄산염 용액의 pH 변화 등에 따른 FP의 용해율로 평가하였다. FP-산화물을 산화/용해할 때 FP의 최소 용해 침출을 위한 산화제로는 H_2O_2가 가장 우수하였다. 0.5M $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-0.5M H}_2\text{O}_2$ 계 및 0.5M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-0.5M H}_2\text{O}_2$ 계에서 용해 침출되는 원소로는 Re, Te, Cs, Mo 등이었으며, 이들의 용해 반응은 각각 Na_2CO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액에서의 높은 용해도에 기인하여 H_2O_2 함유 여부에 관계없이 매우 빠르게 이루어졌으며, $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 농도 및 H_2O_2의 농도 증가에 따라 거의 영향을 받지 않았다. 반면에 Mo는 H_2O_2에 의한 산화/용해로 매우 느리게 진행되었다. 그리고 용액 내 pH는 FP-산화물의 용해 침출에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 U의 산화/용해 침출 시 FP의 공용해를 방지하기 위해서는 Na_2CO_3 경우 pH 10~12에서 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 경우는 pH 9~10에서 수행하는 것이 효과적이다.</p>					
주제명키워드 (10단어내외)		산화용해, 침출, 용해도, 탄산염 용액, 산화제, 핵분열 생성물 산화물			

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code	
KAERI/TR-3787/2009							
Title / Subtitle		A Study on the oxidative dissolution leaching of Fission product oxides in carbonate solution					
Project Manager and Department (or Main Author)		Eil-Hee Lee (Fuel Cycle Process Department)					
Researcher and Department		Kwang-Wook Kim, Jae-Gwan Lim, Dong-Yong Chung, Han-Beom Yang, Kih-Soo Joe, Heui-Seung Seo, Yeon-Hwa Kim, Se-Yoon Lee					
Publication Place	Daejeon	Publisher	KAERI		Publication Date	2009.7	
Page	69 p.	Ill. & Tab.	Yes(o), No ()		Size	210 x 297 Cm.	
Note							
Open	Open(o), Closed()			Report Type	Technical Report		
Classified	Restricted(), ___Class Document						
Sponsoring Org.				Contract No.			
Abstract (15-20 Lines)		<p>This study was carried out to investigate the characteristics of an oxidative-dissolution leaching of FP co-dissolved with U in a carbonate solution of Na₂CO₃-H₂O₂ and (NH₄)₂CO₃-H₂O₂, respectively. Simulated FP-oxides which contained 12 components have been added to the solution to examine their oxidative dissolution characteristics. It was found that H₂O₂ was an effective oxidant to minimize the dissolution of FP in a carbonate solution. In 0.5M Na₂CO₃-0.5M H₂O₂ and 0.5M (NH₄)₂CO₃-0.5M H₂O₂ solution, some elements such as Re, Te, Cs and Mo seem to be dissolved together with U. 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 Na₂CO₃ and (NH₄)₂CO₃ solution regardless of the addition of H₂O₂, and independent of the concentrations of Na₂CO₃ and H₂O₂. However, Mo was slowly dissolved by an oxidative dissolution with H₂O₂. It is found that the most important factor for the oxidative dissolution of FP is the pH of the solution and an effective oxidative dissolution is achieved at a pH between 10~12 for Na₂CO₃ and a pH between 9~10 for (NH₄)₂CO₃, respectively, in order to minimize the dissolution of FP.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		Oxidative-dissolution, Leaching, Solubility, Carbonate solution, Oxidant, Fission Product, Oxides					