

고준위 방사성 액체폐기물로 부터 넵티늄옥살레이트 침전에 관한 연구

김영환, 김응호, 정동용, 김원호, 유재형  
한국 원자력 연구소

**A study on Neptunium oxalate precipitation from the simulated  
radioactive liquid waste**

Y.H. Kim, E.H. Kim, D.Y. Chung, W.H. Kim, J.H. Yoo  
Korea Atomic Energy Research Institute

서론

원자력 발전을 통해 발생하는 고준위 액체폐기물(HLLW)의 안전 처분 및 장수명 핵종과 같이 독성이 강한 핵종들의 소멸처리에 관한 연구가 현재 진행되고 있다. 장수명 핵종들로서 인공 악티나이드계(Transuranium, TRU) 원소들은 고준위 액체폐기물로 부터 분리되어야 하는 가장 중요한 핵종들 이다. 최근에 HLLW 로 부터 TRU 로서 아메리슘(Am), 큐륨(Cm) 및 넵티늄(Np)을 분리하는 화학공정들이 개발되고 있다. 이들중에 옥살산을 이용하여 HLLW 로 부터 TRU 와 희토류 원소군들을 동시에 침전시키는 공정이 연구개발되고 있다. 본 연구는 이전 연구 [1]의 연장으로서 옥살산농도를 0.5M 로 고정시킨 다음 이스코빅산 과 질산농도가 모의용액내 Np 과 Nd 의 침전회수율 과 제염율에 미치는 효과가 조사되었다.

고준위 액체폐기물내 금속이온들의 환원특성

아스코빅산( $H_2A$ , 비타민-C)은 수용액중에서 금속이온들의 환원에 중요한 역할을 한다. 일반적으로 수용상에서 ascorbate 종들은 ascorbic acid( $H_2A$ ), ascorbate ion( $HA^-$ ) 그리고 dehydroascorbic acid(A)로 존재한다. 그리고 이들 종들의 금속이온에 대한 환원성은 용액의 pH에 강하게 의존하는데 ascorbic acid는 산성매질에서 환원성이 강한 것으로 알려져 있다. 그러므로 질산매질인 HLLW에 함유된 금속이온들은 ascorbic acid( $H_2A$ )에 의해 환원이 될 것으로 기대될 수 있다. Table 1의 각 금속이온의 산화·환원력을 보면 Np, Fe, Pd, Ru, Mo 등이 ascorbic acid에 의해 환원될 것으로 기대될 수 있다. 한편 ascorbic acid와 ascorbate couple의 산화·환원 반응[2]은  $A + 2H^+ + 2e^- = H_2A$ (Redox couple), +0.4(Potential, V)와 같다. 그러므로  $H_2A$ 와 환원 가능한 금속이온들과의 환원반응은 Table 2와 같이 정리될 수 있다. 이 결과로 부터 ascorbic acid에 의한 금속이온들의 환원반응은 oxalate 침전에 영향을 줄 것으로 기대하며, 특히 Pd은 금속형태로 침전될 것으로 판단된다.

실험 및 방법

방사성 모의용액은 총 10개의 원소로 구성되어 있고 농도는 Table 1에 나타나 있었다. 실제 존재하는 원소수는 30여종이지만[3], 대부분은 미량으로 침전에 큰 영향을 주지 못하며 특히 Am은 이미 연구 완료 되었다[1]. 사용된 금속원소들은 전부 nitrate salt로서 시약급이다. Cs, Sr은 A.A, Fe, Ni, Nd, Zr, Mo, Ru, Pd은 ICP로, 그리고 Np농도는 Liquid Scintillation counter에 의해  $\alpha$ -counting으로 측정되었다. 침전방법으로서 우선 비 방사성 모의용액의 침전의 경우 Np을 제외

한 9 성분 원소의 비방사성 모의용액이 제조 되었다. 침전실험은 상온에서 수행되었고 전체반응물부피는 20ml 였다. 침전이 종료된 후 침전물을 조사키 위해 침전여액이 분석되었다. 아스코빅산은 0.01-0.25M, 질산은 0-4M 그리고 옥살산은 0.5M 의 범위에서 수행되었다. Np-oxalate 침전실험에 있어 ascorbic 농도와 질산 농도는 각각 0.01-0.25M 그리고 0.5-2M 범위이며 옥살산 농도는 0.5M 로 고정시켰다. Np 침전실험시 사용된 원소수는 Np 을 포함하여 10 종이다. 반응중 Np activity 는  $1 \times 10^4$  dpm 이다. 전체 반응부피는 1ml 이다. 침전반응 종결후 침전여액 중 Np 농도가 분석되었다.

### 결과 및 고찰

Fig 1 은 9 성분으로 구성된 모의용액에 아스코빅산 첨가에 따른 각 원소들의 침전율을 질산농도 2M, 옥살산농도 0.5M 에서 나타낸 것이다. 좌측의 결과는 아스코빅산을 첨가하지 않은 경우로서  $\text{Nd}^{+3}$  는 99% 이상, Zr 은 90%,  $\text{Sr}^{+2}$  은 25% 정도 침전된다.  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Ru}^{+4}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$  원소들은 침전이 거의 일어나지 않는 것으로 나타나고 있다. 그러나 아스코빅산 첨가후 옥살산 침전을 시키는 경우에는 아스코빅산 농도가 증가함에 따라 Pd 의 침전율이 급격히 증가 하는것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 언급된 바와같이 용액중에서  $\text{Pd}^{+2}$  이 아스코빅산에 의해 메탈로 환원된 결과로 판단된다.  $\text{Zr}^{+4}$  의 경우 아스코빅산 농도 증가에 따라 큰 변화없이 거의 일정한 침전율을 나타내었다. 이것은  $\text{Zr}^{+4}$  이 옥살산에 의해서 침전이 일어날때 ascorbic acid 가 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.  $\text{Sr}^{+2}$  의 경우 아스코빅산 농도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났는데 감소 이유는 본 연구에서 규명되지 못했다.  $\text{Nd}^{+3}$  의 경우 아스코빅산 첨가에 따라 다소 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보여주고있다. 그러나 최소 95% 이상은 침전으로 회수될 수 있다. Fig 2 는 ascorbic 농도 0.25M, oxalic acid 농도 0.5M 에서 질산농도에 따른 각 원소들의 침전율을 나타내었다. Nd 의 경우 질산농도 2M 이상에서 침전율이 급격히 감소되고 있다. 이는 질산농도가 증가함에 따라 옥살레이트의 용해도가 증가한 것으로 판단된다. 그러므로 질산농도 2M 이상은 바람직스럽지 못한 것으로 판단된다. Zr 의 경우 질산농도에 관계없이 85%-90% 침전이 된다. 그러나 Pd 의 경우 질산농도가 증가함에 따라 침전율이 급격히 감소했는데 이것은 앞서 언급된 바와같이 질산농도가 증가할수록 환원반응이 억제되는 것으로 부터 예측할 수 있다. 이상의 결과로 부터 Zr 은 ascorbic 농도와 질산농도에 관계없이 약 90% 의 침전율을 나타내고 있다. 그러므로 가능한 한 Zr 은 옥살산 침전 이전 단계에서 제거되어야만 침전물의 순도를 높일 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 Nd 의 침전율을 최대로 하기 위해 질산농도를 2M 이하가 바람직하고 아스코빅산농도는 선택성이 있는 것으로 판단된다. Table 3 에 옥살산 농도 0.5M, 질산농도 0.5-2M, 아스코빅농도 0.01-0.25M 범위에서 Np 이 포함된 모의용액의 침전거동을 나타내었다. 모든 실험에서 사용된  $^{237}\text{Np}(t_{1/2}=2.14 \times 10^6 \text{년})$  의 activity 는  $1 \times 10^4$  dpm 이다. 이 값은 Np 농도로 6.36 ppm 에 해당된다. Table 에서 보는 바와같이 Np 단독으로는 침전이 일어나지 않았다. 본 실험 과 유사한 조건에서 Rankim 등 [4]은 Np 의 용해도가 약 70 ppm 이라고 보고하였다. 그러므로 이것은 Np 농도 6.36 ppm 에서 침전이 일어나지 않는 우리의 실험결과를 만족시킨다. 그러나 0.04M Nd 과 이성분계를 이루게 되면 Np 은 84% 이상 침전되며 여기에 원소수를 증가시키면 Np 의 침전율은 더욱더 증가된다. 이것은  $\text{Np}^{+4}$  이 현재의 농도

범위에서 옥살산 용액으로 그 자체는 침전이 일어나지 않지만,  $\text{Nd}^{+3}$  과는 공침전함을 나타내고 있다. 그리고 Np 을 포함하여 10 개의 원소로 구성된 모의용액에서 옥살산농도는 0.5M로 일정하게 하고 질산농도와 ascorbic 농도를 변화시킨 결과를 Fig 3 에 나타내었다. 이와같은 현상은 Table 2 로 부터 쉽게 예측할 수 있다. 본 연구에서 얻어진 결과를 종합하면 옥살산농도 0.5M, 질산농도 2M, ascorbic 산농도 0.01M 일때 Np 과 Nd 의 회수율 과 정제도율이 최대인 것으로 나타났다.

### 결 론

10 개의 원소로 구성된 방사성모의폐액으로 부터 아스코빅산 과 질산농도가 Np 과 Nd 의 침전회수율 과 기타원소에 의한 정제도율에 미치는 영향은 1)질산농도 2M 이상에서는 Nd 의 침전율이 급격히 낮아진다. 2) Np 은 Nd 과 공침전 하며, 모의용액 내 원소수가 증가할수록 Np 침전율은 거의 100% 침전된다. 3) Np 의 침전율은 질산농도가 낮은 경우 ascorbic 산농도에 영향을 받지만 질산농도 2M 에서는 ascorbic 산농도에 영향을 받지 않고 거의 100% 침전 회수할 수 있다.

### 참고문헌

- 1) E.H.Kim, et al., KJChE, 12(5), 557(1995).
- 2) C. Creutz, Inorg. Chemistry, 20(12), 4449(1981).
- 3) Kubota, M. and Fukase, T., J. Nuclear Sci and Tech., 17(10), 783(1980).
- 4) D.T Rankim, et al., Am Ceramic Soc. Bull., 56(5), 478(1977).

Table 1 Concentration and Redox system of main elements in the simulated solution.

Elements	Concentration, M	Oxidation-Reduction system	Standard potentials, V
Np	6.36ppm	$\text{NpO}_2^{+} + 4\text{H}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.74
Nd	0.04	$\text{Nd}^{+3} + 3\text{e}^{-} = \text{Nd(s)}$	-2.32
Fe	0.038	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^{-} = \text{Fe}^{+2}$	+0.77
Ni	0.006	$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^{-} = \text{Ni(s)}$	-0.25
Mo	0.0069	$\text{MoO}_2^{+2} + 2\text{H}^{+} + \text{e}^{-} = \text{MoO}_3^{+}$	+0.48
Zr	0.00345	$\text{Zr}^{+4} + 4\text{e}^{-} = \text{Zr(s)}$	-1.39
Ru	0.0034	$\text{Ru}^{+4} + \text{e}^{-} = \text{Ru}^{+3}$	+0.91
Pd	0.018	$\text{Pd}^{+2} + \text{e}^{-} = \text{Pd(s)}$	+0.92
Cs	0.0371	$\text{Cs}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Cs(s)}$	-2.92
Sr	0.0165	$\text{Sr}^{+2} + 2\text{e}^{-} = \text{Sr(s)}$	-2.89

Table 3 Results of oxalate precipitation of Np at  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.5\text{M}$ .

Elements	Ascorbic acid, (M)	Nitric acid, (M)	Precipitated % of Np
Np	0.25	0.5	0
Np+Nd	0.25	0.5	88.3
Np+simulated sol'n	0.25	0.5	98.3

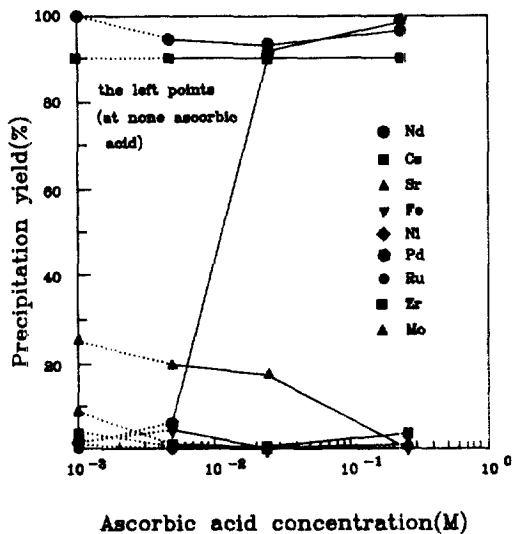


Fig. 1 Effect of ascorbic acid concentration on the oxalate precipitation at  $[HNO_3]=2M$  and  $[H_2C_2O_4]=0.5M$ .

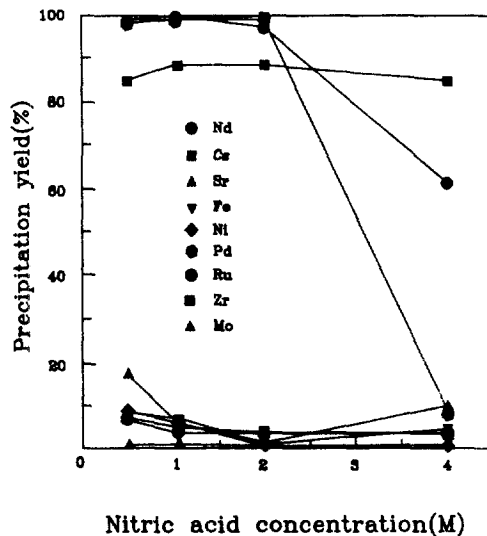


Fig. 2 Effect on nitric acid concentration on the oxalate precipitation at  $[H_2C_2O_4]=0.5M$  and  $[C_6H_8O_6]=0.25M$ .

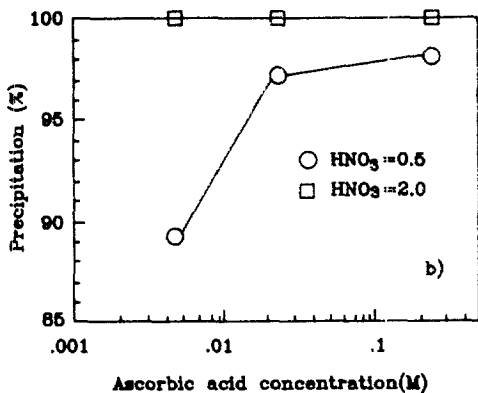


Fig. 3 Effect of nitric acid and ascorbic acid concentration on the oxalate coprecipitation of Np in the simulated solution.

Table 2 Reduction potentials of each elements by ascorbic acid.

Reduction chemical reaction	Values of potential, V
$2NpO_2^+ + 6H^+ + H_2A \rightleftharpoons 2Np^{+4} + A + 4H_2O$	+0.37
$2Fe^{+3} + H_2A \rightleftharpoons 2Fe^{+2} + A + 2H^+$	+0.371
$Pd^{+2} + H_2A \rightleftharpoons Pd + A + 2H^+$	+0.515
$2Ru^{+4} + H_2A \rightleftharpoons 2Ru^{+3} + A + 2H^+$	+0.508
$2MoO_2^{+2} + 2H^+ + H_2A \rightleftharpoons 2MoO^{+3} + A$	+0.08