

TBP-HNO₃을 이용한 이산화탄소내 U₃O₈분말 추출실험

신은미*, 고문성, 박광현, 김학원, 김홍두 (경희대학교 청정제염연구실)

1. 서론

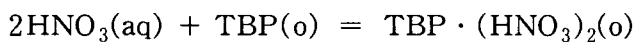
우라늄(U)은 핵연료재료로 사용되는 주요 원소이다. 우라늄이 원자력분야에 사용되기 위해서 거치게 되는 주요 공정은 채광, 정련, 변환, 농축, 재변환, 그리고 소결 공정이 되며, 최종적으로 핵연료봉이 되어 사용된다. 핵연료봉이 될 때까지 사용되는 공정에서 배출되는 폐기물(scrap)에 다량 및 소량의 이산화우라늄이 섞이게 되며, 이 폐기물에서 방사성물질인 이산화우라늄의 추출제거는 폐기물의 처리에 있어 매우 중요한 현안이 되고 있다.

현재까지는 이산화우라늄을 유기용매에 다량의 산을 용해시켜 추출하는 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 이 방법은 처리하기 어려운 강산의 폐기물을 발생시키는 문제점을 갖고 있다. 최근에 새로운 용매로써 이산화탄소를 이용하여 적용하는 연구가 진행되고 있다. 이산화탄소는 인체에 무해하고 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매이므로 무독성, 환경친화성공정개발이 가능하다. 특히 초임계 이산화탄소는 기체의 침투력과 액체의 용해도를 동시에 갖고 있어, 빠르게 그리고 대량으로 용질을 추출할 수 있는 우수한 용매가 된다. 그리고 압력을 낮춰 기화를 시키면, 용해된 오염물을 쉽게 석출시키고 순수한 이산화탄소를 다시 회수하여 재사용할 수 있으므로, 근본적으로 이차폐기물의 발생을 없앨 수 있는 매우 큰 장점을 갖고 있다. 따라서 본 논문에선, 이산화탄소에 U₃O₈를 추출하는 원리를 설명하고, 중요 공정변수를 고찰한 후, 청정제염 연구실에서 수행한 U₃O₈추출 실험에 대하여 소개하고자 한다.

2. 본론

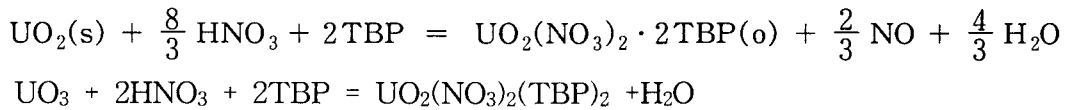
가. 이산화탄소를 이용한 U₃O₈의 직접 용해 추출.

기존 PUREX공법에서는 이산화우라늄을 추출하기 위해서 유기용매로 Kerosen을 사용하였다. 그러나 이산화탄소를 유기용매로 대체하여도, Kerosen을 사용한 공정과 대등하게 공정을 이룰 수 있다. 하지만, 강산을 이용한 U₃O₈의 용해는 용매추출 공정상 계속 필요하다. 따라서 강산 폐기물이 발생하여 그 처리에 어려움이 지속된다. 폐기물 발생을 고려한다면, 산화우라늄을 이산화탄소에 직접 녹여 제거하는 추출방법이 요구된다. 질산과 TBP는 아래와 같은 반응으로 킬레이트 화합물을 형성하며, 이 또한 이산화탄소에 잘 녹을 수 있다.



이산화탄소에 녹아있는 TBP-질산 킬레이트는 용액내에서 동적인 평형을 이루며 U(IV,

VI)₃O₈은 반응한다 .



이산화탄소를 사용할 경우 압력을 주요 변수로 사용할 수 있어, 공정 효율을 매우 높일 수 있다. Super-Direx 공정은 기존의 PUREX에 비해 매우 간단한 공정을 갖는다.

나. 실험방법

본 실험에서 U₃O₈ 분말을 시편으로 사용하였다. 분말의 크기는 대략 7-10 μm (비표면적: 0.5m²/g), 질량은 6mg이다. 반응을 직접 관찰할 수 있게, 내부가 보이는 View-cell을 반응로로 사용하였다. View-cell의 내부 부피는 대략 10 ml이다. ISCO 사의 260D syringe pump를 이용하여 이산화탄소를 압축하였으며, 아울러 추출 실험에서 이산화탄소의 유량도 syringe pump로 측정하였다. 준비된 HNO₃-TBP 혼합물을 액체 펌프를 이용하여 반응로에 주입할 수 있게 연결하였다. 이 액체펌프를 이용하여 총 3ml의 용액을 반응로에 주입시켰다. U₃O₈ powder 6 mg를 View-cell 반응로에 넣고, 이산화탄소를 반응로에 채웠다. 너무 빠른 유속은 산화물을 포함하는 TBP-질산 킬레이트반응의 우라늄추출 효율을 감소시키는 경향이 있으므로 이산화탄소의 유량을 적당하게 고정시킨다 (1.0 - 1.5 ml/min). 그리고, 액체펌프를 작동시켜 TBP-질산 킬레이트 혼합용액을 이산화탄소에 섞어 반응로에 흘렸다. 이산화탄소가 주입된 시간은 3시간이며, 압력과 온도는 각각 200bar, 60℃로 유지한다. 분리효율(U_{dissolved}%)은 모아진 우라늄의 양으로부터 결정된다.

3. 결과요약

초임계 이산화탄소에서 U₃O₈을 3시간 동안 제염한 후 추출된 우라늄용액을 Ge-검출기를 이용하여 12시간 동안 측정해 본 결과 약 1.8mg이 제염되었음을 확인하였다. 앞서 연구된 UO₂에 관한 제염실험과 비교해 볼때, 같은 실험 조건 하에서 10분 동안 3mg의 UO₂가 제염되었던 반면에 낮은 제염효율을 보였다. 이는 분말의 비표면적 차이에서 기인한다고 볼 수 있다. U₃O₈은 약 10μm의 크기로 비표면적이 0.5m²/g 인데 반해, UO₂은 약 3 μm의 크기로 비표면적이 2~3m²/g으로 큰 차이를 보인다. 따라서 본 실험결과에 영향을 미치는 중요한 인자는 U의 비표면적임을 알 수 있다. 즉, U₃O₈과 용매와의 표면 반응이 추출속도를 결정하는 것으로 사료된다. 이 U₃O₈추출방법은 2차 폐기물을 근본적으로 발생시키지 않는 혁신적인 제염 방법으로 앞으로 U₃O₈제염에 유용하게 사용될 수 있다.

참고문헌

- [1] B.R.T. Frost, "Nuclear Fuel Elements; Design, Fabrication and Performance", Pergamon Press (1982)
- [2] M.J.Carrott, B.E.Waller, N.G.Smart and C.M.Wai, Chem, Commun. (1998) 383
- [3] O.Tomioka, Y.Meguro, Y.Enokida, I.Yamamoto, Z.Yoshida, J. Nucl. Sci. Tech. 38

- (2001) 1097
- [4] O.Tomioka, Y.Meguro, S.Iso, Z.Yoshida, Y.Enokida, I.Yamamoto, J. Nucl. Sci. Tech. 38 (2001) 461
 - [5] M.Shamsipur, A.R.Ghiasvand, Y.Yamini, J. Supercrit. Fluid 20 (2001) 163
 - [6] M.Benedict, T.H.Pigford, and H.W.Levi, 'Nuclear Chemical Engineering' McGraw Hill (1981)
 - [7] Y.Meguro, S.Iso, T.Sasaki, Z.Yoshida, Anal. Chem. 70 (1998) 774