

탄산염 용액계에서 우라늄산화물 용해속도에 미치는 과산화수소 영향

정동용, 서희승, 양한범, 이일희, 김광욱
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045(덕진동 150-1)
ndychung@kaeri.re.kr

1. 서론

본 연구실에서는 탄산염 매질에서의 SF 용해 및 침전 기술만을 사용하여, SF의 대부분을 차지하는 U만을 선택적으로 분리하여 고준위 폐기물 처분장 능을 증대시킬 수 있고, 핵확산저항성과 친환경적성을 동시에 가지는 한국 실정에 적합한 습식공정으로 알카리 탄산염 용액 계를 이용한 SF로부터 U만을 회수할 수 있는 공정 개발의 가능성을 연구하고 있다. 공정은 SF로부터 TRU 핵종과 기타 FP은 혼합된 불용해물로 침전시키면서 U만의 용해 침출 단계, U 침출과정에서 U과 같이 동반 용해된 불순물 핵종 (Cs, Tc, Mo, Te)중 처분 시 환경에 영향을 미치는 Cs, Tc의 침전 분리 단계, pH 조절을 통한 U함유 탄산염 용액으로부터 U의 침전 회수 단계, 계에 사용된 탄산염과 산-알카리의 회수/순환 단계로 구성되어 있다.[1]

탄산염 용액계에서 우라늄산화물의 용해는 산화물내 U 산화상태가 4가로 낮은 경우 용해가 잘 되지 않고 산화수가 높은 경우 용해가 잘 일어난다.[2] 낮은 용해도는 SF 처리공정 개발에서 제한적인 측면이 될 수 있다. 이를 극복하기 위한 방법의 하나로 U의 산화가를 증가시킬 수 있는 산화제 첨가를 고려할 수 있다. 본 연구에서는 산화제로 과산화수소를 사용하는 경우 우라늄산화물의 용해속도에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 및 결과

실험에 사용된 우라늄산화물은 UO_2 와 $UO_{2.07}$ 분말로서 입자크기는 평균 $9.5 \mu m$ 와 $7.8 \mu m$ 였다. 탄산염 용액은 시약급 Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ 를 물에 녹여 제조하였다. pH 조절을 위해 10M 짜리 NaOH와 HCl 용액을 사용하였다. 용액중 우라늄 농도는 Arsenazo III 시약을 사용하는 비색법을 사용하여 분석하였다.

Fig. 1은 0.5M Na_2CO_3 용액계에서 UO_2 와 U_3O_8 을 용해시킬 때 pH 9, 10, 11 탄산염 용액계에서 용해시간에 따른 우라늄농도 변화를 나타낸 것이다. pH에 상관없이 U_3O_8 가 UO_2 보다 용해가 잘 되고 있음을 볼 수 있으며 용해속도가 높음을 보이고 있다. 이는 우라늄산화물의 O/U 비가 높을 수록 탄산염 용액계에서 용해속도가 빠름을 나타내는 것이다. 그러나 순수한 탄산염 용액계에서 용해도는 용해시간 3시간에서 UO_2 경우는 0.1 U g/l, U_3O_8 의 경우는 약 0.8 U g/l로 매우 낮은 값이다. 우라늄산화물은 산화물 표면에서 우라늄이 산화수 4가에서 6가로 산화가 일어나면서 용액으로 확산되면서 탄산이온과 반응하여 용해가 일어나는 것으로 알려져 있다. 본 연구실에서는 과산화수소와 sodium hypochlorite($NaOCl$) 그리고 sodium persulfate($Na_2S_2O_8$)의 3가지산화제에 대하여 용해 실험을 통하여 과산화수소가 매우 높은 용해도와 용해속도를 갖는 것을 확인하였다.

Fig. 2는 0.5M 탄산염 용액계에서 산화제로 과산화수소를 사용하는 경우 얻어진 용해도 결과이다. 과산화수소 농도가 증가함에 따라 용해도는 급격히 증가함을 얻었다. $NaOCl$ 과 $Na_2S_2O_8$ 등의 산화제로 용해 시에는 uranyl carbonate 착물형태로 용해가 일어남을 확인할 수 있었다. 그러나 과산화수소의 경우 아래와 같은 반응에 의해 용해되기 때문이다.[3]

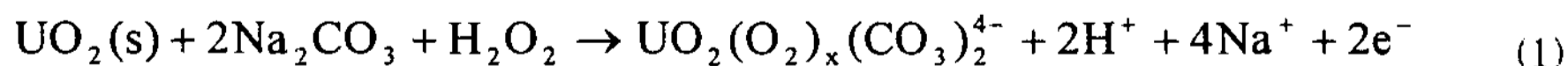


Fig. 3은 0.5M Na_2CO_3 용액에서 과산화수소가 있을 때 UO_2 와 U_3O_8 의 용해속도를 나타낸 것이다. 실험은 70ml 용액에 우라늄산화물 1.4g을 녹이는 경우(완전히 녹이면 17.64 U g/l와 16.96 U g/l)이다. 여기서 용액의 pH는 11 이었다. 용해속도는 과산화수소가 증가함에 따라 UO_2 와 U_3O_8 모두 용해속도가 증가함을 볼 수 있다. 그러나 여기서 과산화수소 존재시 용해속도는 UO_2 가 U_3O_8 보다 크게 나타나고 있다. 이는 산화제 과산화수소가 없는 경우 UO_2 와 U_3O_8 의 용해속도와 정 반대의 경우이다. 이는 과산화수소가 우라늄산화물과 반응 시 구체적 반응 기구에 대해서는 알지 못하나 반응온도 증가로 볼 때 U_3O_8 보다는 UO_2 에 대해 더 반응성이 크다고 할 수 있을 것이다. 이는 과산화수소가 우라늄산화물 내의 U(VI)를 용해시키는 것보다 UO_2 의 U(IV)를 U(VI)로 산화시키면서 용해시키는 데에 더 효과적으로 작용하고 있기 때문으로 사료된다.

3. 결론

본 실험을 통해 탄산염 용액계에서 산화물의 O/U 비가 높을 수록 용해는 잘 됨을 알 수 있었다. 산화제로 과산화수소를 사용하는 경우 농도 2M에서 약 90 U g/l 까지 우라늄산화물이 용해

되었으며, Uranyl oxocarbonate complex에 의해 용해가 일어났다. 탄산염 용액계에서 과산화수소 첨가시 UO_2 가 U_3O_8 보다 높은 용해속도를 나타냈다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1]. K.W. Kim, et al., The Korean Radioactive Waste Society, Spring 2008, This Meeting.
- [2] Grenthe, L., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., Chemical Thermodynamics of Uranium. NEA-OECD, Eds., North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, (1992).
- [3]. S.M. Peper, et al., Ind. Eng. Chem. Res., 43, 8188 (2004).

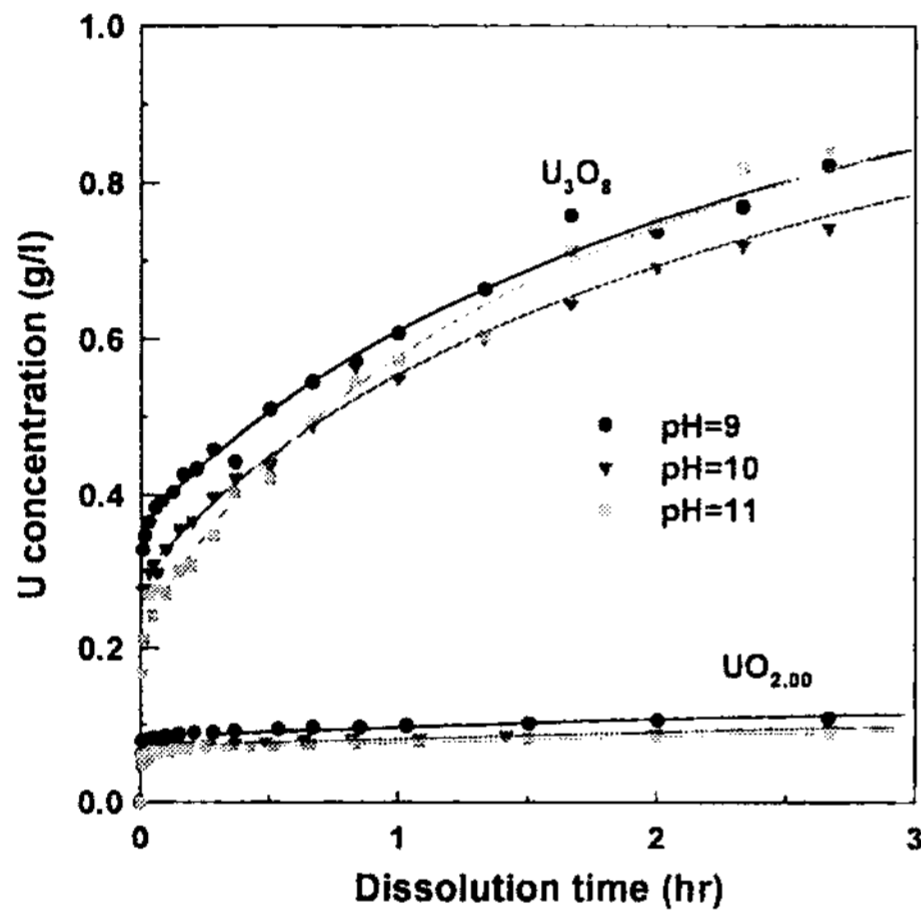


Fig. 1. Dissolution of UO_2 and U_3O_8 in a 0.5M UO_2 Na_2CO_3 solution.

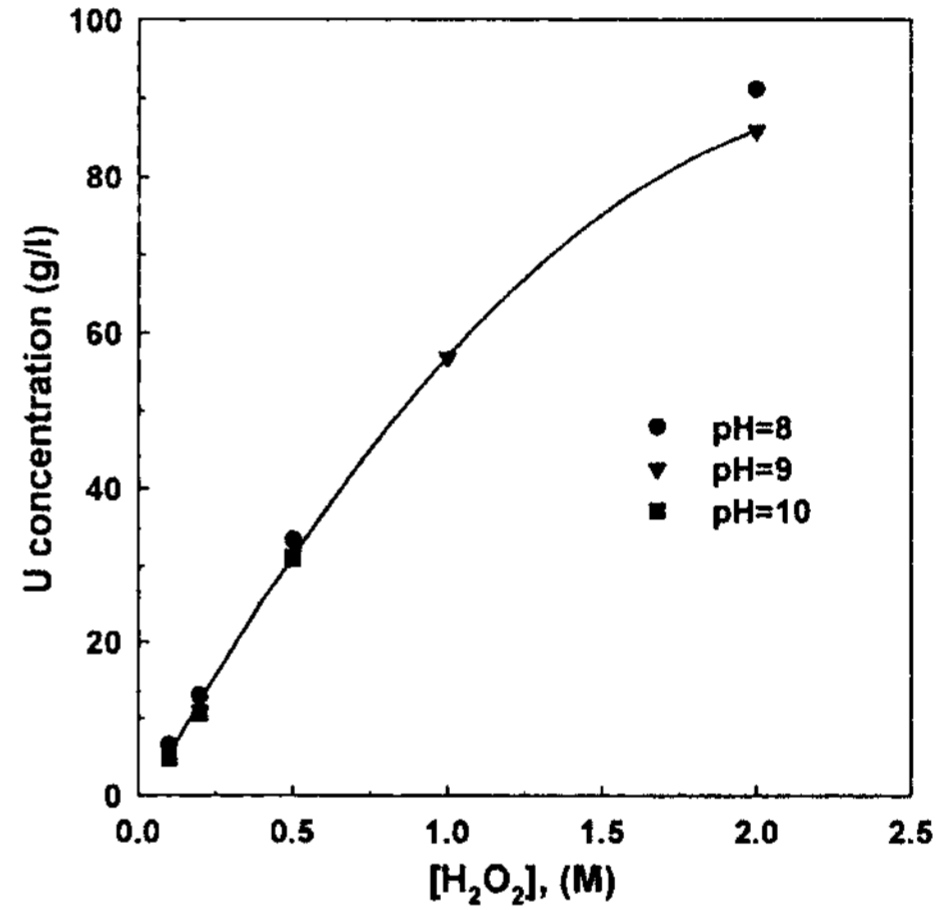


Fig. 2 Effect of H_2O_2 on the dissolution of in a 0.5M Na_2CO_3 solution.

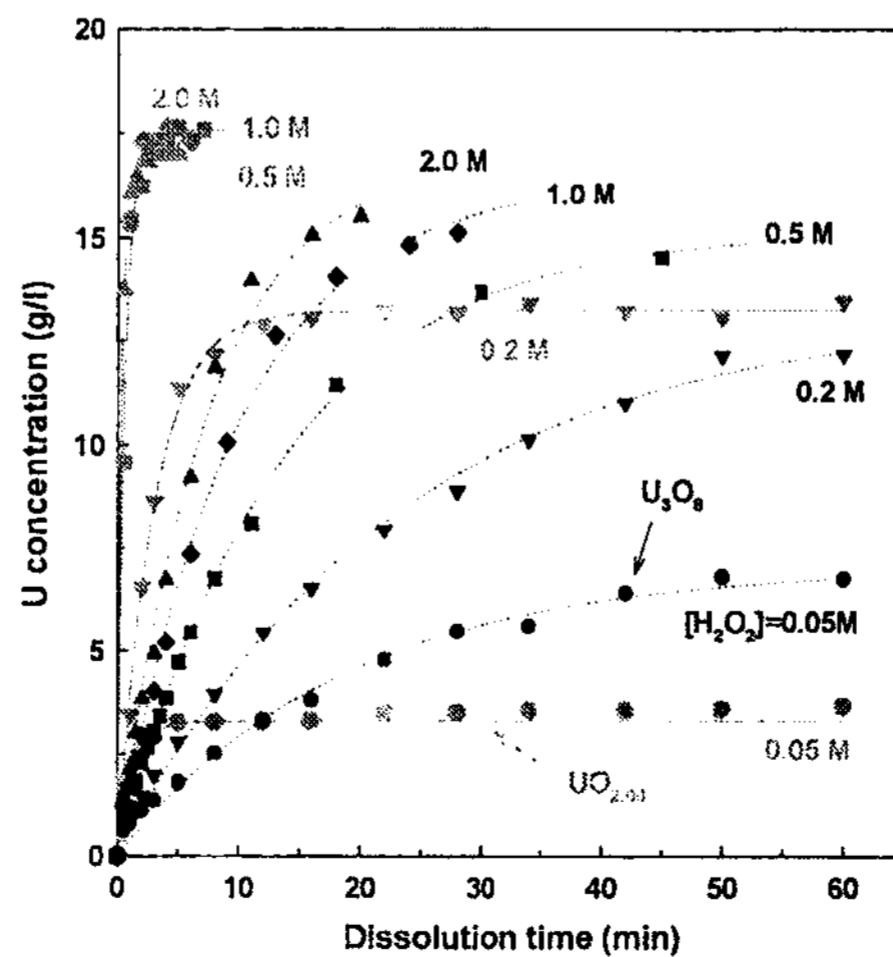


Fig. 3. Effect of hydrogen peroxide concentration on the dissolution of UO_2 and U_3O_8 in the 0.5M Na_2CO_3 solution. Added UO_2 quantity=1.4g in 70ml experimental volume, initial pH=11.