

## 알카리 용액에서 탄산염 이온과 과산화수소의 존재 및 pH 변화에 따른 우라닐 이온의 침전물 특성 변화

김광욱, 김연화, 이세윤, 조기수, 이일희, 이재원, 송기찬, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진대로 1045

[nkwkim@kaeri.re.kr](mailto:nkwkim@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

pH 조절에 의한 금속이온의 침전은 폐기물 발생의 최소화 및 조업의 단순성 등의 특징으로 인해 오랜 전부터 사용되어 온 분리 방법이다. 최근 고 알카리 탄산염 용액 계에서 pH 조절에 의한 U의 침전을 이용하여 사용후핵연료로부터 U만을 회수하는 방안이 연구되고 있다[1]. 그러나 고농도 탄산염 용액계에서의 U의 용해 및 침전 특성에 관한 연구는 매우 부족한 상태에 있으며, 특히 우라닐 이온에 리간드로 작용하여 U 용액 화학특성을 크게 변화시킬 수 있는 peroxy 이온을 제공하는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 용액에 존재 하는 경우에 있어 U 침전에 관한 자료는 더욱 부족한 상태이다.

본 연구에서는 수용액에 탄산염 이온과 과산화수소의 존재 유무와, 이때 용액 pH 변화에 따른 U의 침전물 특성을 연구하였으며, 각 경우의 침전반응과 침전물 구조를 평가하였다.

### 2. 실험 및 결과

본 연구에서는 U의 침전을 연구하기 위한 수용액으로는 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액, 또는 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 또는 증류수를 사용하였으며, 여기에 분말의 UO<sub>2</sub> 또는 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 용해시켰다. 준비된 U 용액의 pH 조절을 위해서 NaOH와 HNO<sub>3</sub>를 사용하였으며, 침전물이 생성된 조건에서 용액 내 침전물의 입도 분포 및 침전 후 용액의 U 농도가 측정되었다. 이후 용액으로부터 분리된 U 침전물에 대한 증류수에 의한 세척과 건조 후 XRD, SEM, IR, TG-DT 분석이 수행하였다.

Fig.1은 여러 조건에서 제조된 U 용액의 pH 조절에 따른 용액에서 U의 농도 변화가 나타나 있다. 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 용액에서는 pH 3-4에서 그리고 pH 13 이후에서 침전물이 관찰되었으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 없는 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에서는 pH 14에서 침전물이 관찰되었고, 증류수에 UNH를 용해시킨 경우는 pH 5 이후 침전물이 관찰되었다.

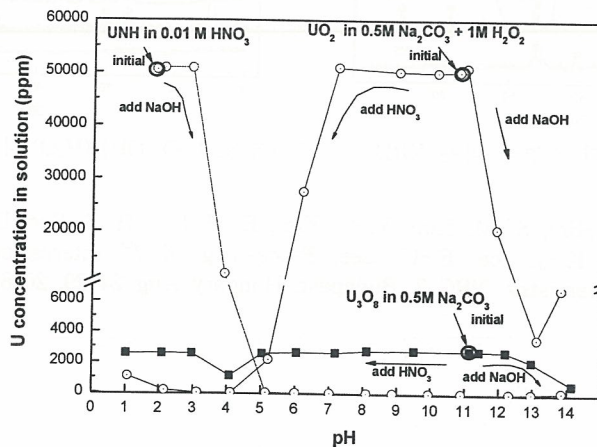
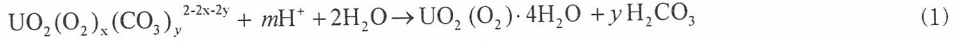
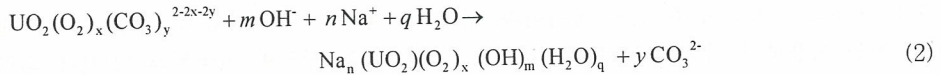


Fig.1 여러 조건에서 제조된 U의 용액에서 pH 변화에 따른 용액의 U 농도 변화

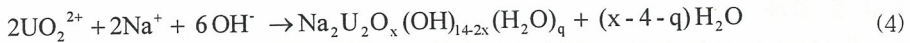
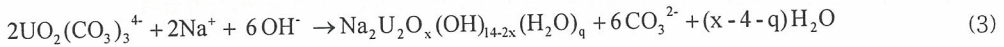
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 존재하는 탄산용액에서는 U은 UO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>y</sub><sup>2-2x-2y</sup> 이온 형태로 존재하고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 없는 탄산용액에서는 U은 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 이온 형태로 존재하는 것이 확인되었다. UO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>y</sub><sup>2-2x-2y</sup> 이온이 pH 3과 pH 13 이후에서 발생하는 침전은 각각 식 (1)과 식(2)의 반응식처럼 표현될 수 있었으며, 이때 각 침전물은 UO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>와 clarkeite 형태인 Na<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8.17</sub>]로 확인되었다. 이때 각 침전물 입자 크기는 각각 0.1μm와 0.2 μm 정도였다.



여기서 m = 4, 6, 8 at y = 0, 1, 2, and x/y = 1/2, 2/1, 3/0



UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 이온과 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온이 pH 14에서 발생하는 침전 반응은 각각 식 (3)과 (4) 처럼 표현될 수 있었으며, 이때의 침전물은 각각 Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>5.11</sub>(OH)<sub>3.78</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1.38</sub>, Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>6.53</sub>(OH)<sub>0.94</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1.26</sub>의 clarkeite형태로 확인되었다. 이때 각 침전물 입자 크기는 각각 0.3μm와 0.5μm 정도였다.



UO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub> 형태의 침전물은 약 600°C에서 각각 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>과 Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 안정된 형태로 변환이 되었고, 이 결과를 보이는 소결온도에 따른 XRD 결과가 Fig.2와 Fig.3에 각각 나타나 있다.

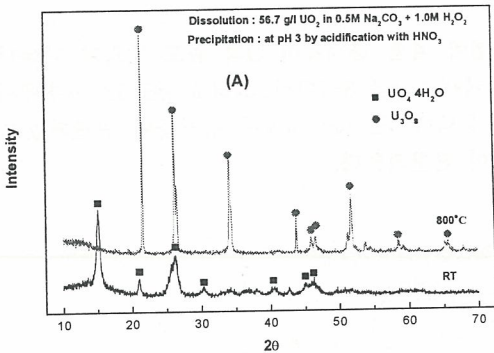


Fig.2 UO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>의 소결에 따른 XRD

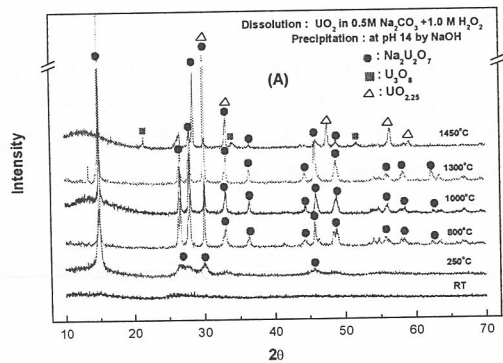


Fig.3 Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>의 소결에 따른 XRD

- [1] K.-W. Kim, Y.-H. Kim, S.-M. Kim, Y.-H. Kim, E.-H. Lee, H.-S. Seo, D.-Y. Chung, H.-B. Yang, J.-K. Lim, K.-J. Joe, E.-H. Lee, Proceeding of 7<sup>th</sup> International Conference on Nuclear and Radichemistry, NRC 7, Budapest, Hungary Aug 24-29, 2008.