

탄산염계에서 금속산화물에 의한 과산화수소 분해

정동용, 최은경, 양한범, 이일희, 김광욱
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 ndvchung@kaeri.re.kr

1. 서론

본 연구실에서는 알카리 탄산염용액 계를 이용하여 사용후핵연료로부터 우라늄만을 선택적으로 회수할 수 있는 COL(Carbonate-based Oxidative Leaching) 공정을 개발하고 있다.[1] 이 공정은 고준위 폐기물 처분장 능력을 증대시킬 수 있고 핵확산저항성과 친환경성을 동시에 증진시킬 수 있는 공정이다. 사용후핵연료 중에 존재하는 우라늄은 U(IV)로 주로 존재하는데, 이는 탄산염 용액계에서 용해도도 크지 않고 용해속도가 매우 느려 사용후핵연료를 용해시키기가 매우 어렵다. 이런 경우 산화제를 사용하여 U(IV)를 U(VI)로 산화시킨다면 빠른 용해속도와 높은 용해도를 얻을 수 있다.[2] 여러 가지 산화제들 가운데 과산화수소를 사용하는 경우 uranyl peroxo-carbonato 착물이온 형태로 용해가 되며, 이 경우 매우 높은 용해도와 용해속도를 갖는다. 또한 폐기물을 추가적으로 발생시키지 않으므로 산화제로서 가장 효과적이라는 연구 결과를 얻은 바 있다.[3] 실제적으로 사용후핵연료 중에는 핵분열생성물로서 여러 가지의 금속들이 존재하고 있다. 이들은 일부 금속 형태로 존재하기도 하지만 대부분은 주로 산화물의 형태로 존재한다. 산화제로 사용되는 과산화수소는 탄산염 용액에서 금속산화물들에 의해 분해가 되기도 한다. 이는 용액 내에서 우라늄 용해에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 탄산염 용액에서 11개 원소 (La, Nd, Ce, Pr, Gd, Sm, Zr, Mo, Sr, Pd, Ru)들의 금속산화물 존재에 따른 과산화수소의 분해 반응 특성을 실험을 통해 살펴보았다.

2. 본론

2.1 실험

실험을 위해 사용후핵연료 중에 존재하는 11개 원소들을 선정하였다. Table 1은 사용된 각 원소들의 산화물 형태와 부피평균입자크기를 나타낸

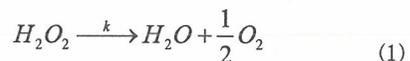
것이다. 실험은 비이커에 탄산염과 과산화수소 농도 각각 0.5 M과 1.0 M에서 각 금속산화물 0.05g을 투입하였다. 입자크기 분포는 Microtrac S3500 입도분석기를 사용하였고 과산화수소 농도는 Reflectoquant (Merck RQflex plus 10)를 사용하였다.

Table 1. Compound type and volume mean size of elements.

Elements	Compounds	volume mean size (μm)
Sm	Sm ₂ O ₃	3.16
La	La ₂ O ₃	3.05
Nd	Nd ₂ O ₃	3.11
Ce	CeO ₂	1.71
Pr	PrO ₂	12.38
Gd	Gd ₂ O ₃	5.29
Zr	ZrO ₂	2.16
Mo	MoO ₂	19.09
Sr	SrO ₂	-
Pd	PdO	1.95
Ru	RuO ₂	5.68

2.2 결과

일반적으로 용액에서 과산화수소는 아래의 반응식 (1)과 같이 물과 산소로 분해가 된다.



반응식 (1)에서 1차 반응인 경우 반응 속도상수 k는 아래와 같은 식에 의해 표현될 수 있다.

$$\ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -kt \quad (2)$$

따라서 시간에 따른 과산화수소 농도의 변화를 측정하면 속도상수 값 k를 구할 수 있을 것이다.

Fig. 1은 [Na₂CO₃]=0.5M, [H₂O₂]=1.0M일 때 용액 부피 100mL에 금속산화물들을 각각 0.05g 씩

넣은 후 시간에 따른 과산화수소 농도 값을 나타낸 것이다. 보는 바와 같이 Ru와 Pd의 경우는 과산화수소 분해에 매우 큰 영향을 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 기타 원소들은 대체로 0.5M Na₂CO₃ 용액에서 분해되는 것과 비교하여 큰 차이를 보이지 않고 있다. Table 2에는 각 원소들에 대해 얻어진 속도상수 값을 나타낸 것이다.

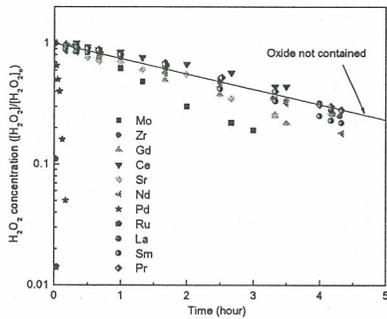


Fig. 1. First order plots for decomposition of hydrogen peroxide at initial pH=10.3, [Na₂CO₃]=0.5M, [H₂O₂]=1.0M for addition of various metal oxides.

Table 2. Rate constants for the H₂O₂ decomposition.

Elements	Rate constant, k (h ⁻¹)
Sm	0.344
La	0.283
Nd	0.344
Ce	0.225
Pr	0.281
Gd	0.413
Zr	0.312
Mo	0.561
Sr	0.386
Pd	15.97
Ru	115.1

3. 결론

탄산염 용액에서 과산화수소는 여러 가지 금속 산화물들에 의해 분해된다. 금속산화물들 중 PdO, RuO₂에 의해 가장 잘 분해가 일어남을 알 수 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는

한국과학재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

5. 참고문헌

- [1] Kim, K. W., Chung, D. Y., Yang, H. B., Lim, J. K., Lee, E. H., Song, K. C. and Song, K. S.: *Nucl. Technol.* **166**, 170-179 (2009).
- [2] Peper, S.M. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 8188 (2004).
- [3] 정동용 등, 한국방사성폐기물학회, 2007년 춘계학술대회 논문요약집, 235, 2007.