

우라늄 함유 열처리 슬러지의 용해 및 침전 거동

이일희, 소지양, 박민성, 백예지, 이근영, 김광욱, 정동용, 문제권
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

nehlee@kaeri.re.kr

1. 서론

우라늄 함유 열처리 슬러지 (uranium-bearing thermal decomposed sludge: UTDS)은 Fe_2O_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등이 함께 공존하는 $\text{Na}_2\text{O}-2\text{UO}_3$ 의 형태로 즉, U 이외에 다른 금속물질 (산화물 등)이나 무기성 물질 등과 혼합된 우라늄 혼합물 형태로 존재하고 있다. 본 연구는 UTDS를 대상으로 하여 각각 질산 용액 및 탄산염 용액에서의 각 원소의 용해 거동을 파악하고 U과 공존 불순물원소와의 공용해능을 평가한다. 그런 다음 U과 함께 용해된 다양한 성분의 불순물 원소가 함유된 용액으로부터 알칼리화에 의한 불순물의 침전 제거능을 비교하고, 산성화에 의한 U의 선택적 침전능을 각각 고찰한다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1. 우라늄 함유 열분해 슬러지(UTDS)

우라늄 함유 열분해 슬러지 내 우라늄과 공존 불순물의 성분 및 조성은 XRF에 의해 측정된 UTDS 내 Na에서 U까지 측정된 농도 중에서 U의 함량과 MCA에 의해 측정된 UTDS 내 우라늄 (^{235}U , 185.7 KeV)의 함량을 서로 표준화하여 얻었다. 특징은 상당량의 U(13.9 wt%)에 Ca(12.1 wt%), Fe(4.7wt%), Si(3.3wt%), Na(3.2 wt%) 등이 함유되어 있으며, 방사성폐기물의 부피 감용차원이나 향후 처분을 위한 기준을 만족시키기 위해서 U의 제거나 또는 회수가 필요하다.

2.1.2. 실험 방법

모든 실험은 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 400 rpm에서 회분식으로 수행하였다. 용해는 UTDS 2 g (325 mesh로 sieving)을 정확히 화학저울로 칭량하여 각 실험 조건에 맞추어 준비한 질산 및 탄산염 용액 30 mL에 첨가한 후 온도, 교반속도 및 시간 조절이 가능한 다중교반기를 이용하여 각각 4시간 동안 용해하였다. 한편 알칼리화 침전은 1 M 질산 용해액을, 산성화 침전은 알칼리화 용액을 대상으로

다중교반기를 이용하여 각각의 침전 실험 조건에서 2시간 동안 수행하였다. 그리고 각 원소의 용해 농도 및 침전율은 용해 및 침전이 종료된 후 원심분리기로 고-액 분리하여 용해액 및 침전 상등액 내 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 측정하였다.

2.1.3. 분석

질산 용해액이나 탄산염 용해액, 그리고 알칼리화 침전 상등액 및 산성화 침전 상등액에 함유되어 있는 U과 Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Na, Ni, P, Si, Zn 등의 농도 분석은 Na (AAS로 측정)를 제외하고는 모두 ICP-AES를 이용하여 수행하였다. 용액의 pH는 pH meter, US 내 우라늄의 방사능 측정은 MCA로 각각 측정하였다.

2.2 결과 및 토의

그림 1은 질산 농도에 따른 USSW (초기 방사능 : 4,743 Bq/g) 각 원소의 용해농도이다. 질산농도 증가에 따라 증가하고 있으며, 약 1M 이상에서는 각각 U은 8500~9000 mg/L, Al은 750~770 mg/L, Ca은 8100~8500 mg/L, Cr은 20~30 mg/L Fe는 1750~1900 mg/L, Mg는 70~85 mg/L, Na은 1400~1500 mg/L, P는 450~470 mg/L, Si는 24~28 mg/L, Zn는 40~56 mg/L 범위로 거의 비슷하게 용해되었다. 그리고 Mo, Ni 등은 8 M 질산 용해에서도 10 mg/L 이하로 거의 용해되지 않고 있다.

그림 2는 0.5M Na_2CO_3-x M H_2O_2 계에서 H_2O_2 의 농도에 따른 각 원소의 용해 농도이다. 용해원소로는 질산 용해와는 다르게 U과 P만의 용해되고, 기타 Al, Ca, Fe, Mg, Zn 등은 Mg (약 2 mg/L)를 제외하고는 1 mg/L 이하로 거의 용해되지 않았으며, 이외에도 Cr, Ni, Mo도 모두 1 mg/L 이하로 거의 용해되지 않았다. U의 경우 H_2O_2 농도 증가에 따라 증가하다가 0.5M 이상에서는 약 1500~1800 mg/L 거의 일정하게 용해되었으며, 이는 질산 용해농도의 약 18~21% 수준이다. 반면에 P는 H_2O_2 농도에 따라 다소 증가하는 경향이나 증가 폭은 크지 않았다.

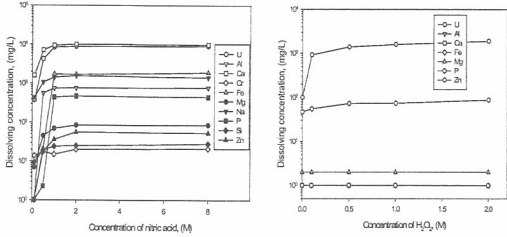


Fig. 1. 질산 용해. Fig. 2. Na₂CO₃-H₂O₂ 용해.

한편 질산 용해 시 질산 농도 및 m/V 비 (=UTDS의 량/용액의 부피)에 따른 UTDS의 용해율 및 UTDS 내 함유된 U의 용해율을 보면 본 연구에서는 그림으로 나타내지 않았으나 질산 농도 1M 까지는 UTDS의 용해율 및 U의 용해율이 급격히 증가하나 1M 이상에서는 U의 용해율은 99% 이상, UTDS 용해율 70% 이상으로 거의 일정하였다. 반면에 m/V 비의 영향은 약 m/V=0.08 까지는 거의 일정 (U의 용해율 99% 이상, UTDS의 용해율 70 wt % 이상) 하다가 이후 급격히 감소하고 있다. 따라서 UTDS의 질산용해는 1M 질산, m/V 비는 약 0.067 (2g/30mL)에서 수행하였다.

그림 3은 UTDS 질산(1M) 용해액에 Na₂CO₃를 첨가하여 알카리화할 경우 용액 내 pH 변화에 따른 각 원소의 침전율이다. pH 증가에 따라 침전율이 감소하는 U과 Cr, Si를 제외한 Al, Fe 등은 pH에 영향 없이 99% 정도 침전되며, Ca, Mg, Zn 등은 pH 증가에 따라 침전율이 급격히 증가하고 있다. 특히 pH 9 이상에서는 Al, Ca, Fe, Mg, Zn 등이 96%~99% 침전되고 있는 데 반하여 U과 Si는 1% 이하, Cr은 약 65%가 침전되었다.

그림 4는 알카리화 용액을 대상으로 0.5M H₂O₂를 첨가한 후 질산으로 산성화할 경우 용액 내 pH 변화에 따른 U 및 Al, Ca, Cr, Si의 침전율이다. U의 경우 pH 약 5 까지는 94~99% 침전되다가 이 이상에서는 급격히 감소하여 pH 9 이상에서는 거의 침전이 일어나지 않고 있다. 기타 Al, Ca, Cr, Si 등은 Ca를 제외하고는 pH가 증가함에 따라 거의 침전이 일어나지 않으며, pH 3.2에서 Al은 약 6%, Ca, Cr, Si 등은 1% 이하로 침전되어 U (99% 침전)과의 분리가 가능하다. 그러나 H₂O₂를 첨가하지 않은 경우에는 pH에 무관하게 우라늄이 거의 침전되지 않았다.

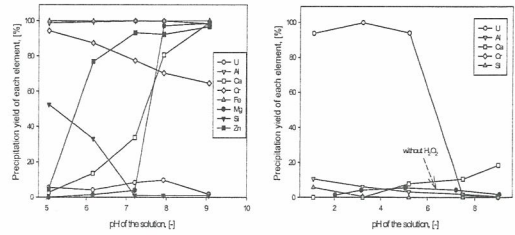


Fig. 3. 알카리화 침전. Fig. 4. 산성화 침전.

3. 결론

우라늄 함유 열분해 슬러지의 용해는 질산용해가 탄산염 산화용해 보다 효과적이었으며, 1M 질산 용해의 경우 UTDS는 약 30 wt%가 불용해되었고, UTDS 내 함유된 우라늄은 99% 이상이 용해되었다. 이때 U 이외에도 상당량의 Al, Ca, Fe, Zn 등이 함께 용해되었다. Na₂CO₃에 의한 알카리화는 pH 9에서 대부분의 공용해 불순물 (Al, Ca, Fe, Zn 등)이 침전 제거 되었다. 산성화 침전의 경우 알카리화 용액에 과산화수소를 첨가하지 않을 경우 U의 침전 제거가 안 되므로, 산성화 침전 전에 과산화수소의 첨가가 요구되며, pH 3에서 99% 이상의 U을 UO₄로 침전 회수할 수 있었다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고문헌

- [1] D.Y. Chung, H.S. Seo, J.W. Lee, H.B. Yang, E.H. Lee and K.W. Kim, J. Radioanal. Nucl. Chem., 284, pp 123-129(2010).
- [2] K.W. Kim, Y.H. Kim, E.H. Lee, K. Song, and K.C. Song, Ind. Eng. Chem. Res., 49, pp. 2085-2092 (2009).
- [3] E.H. Lee, J.G. Lim, D.Y. Chung, H.B. Yang and K.W. Kim, J. Korean Radioactive Waste Soc., 7(2), pp. 93-100 (2009).
- [4] R. Djogic, V. Cuculic, M. Branica, Croatica Chimica Acta, 78(4), pp. 575-580 (2005).