

과산화우라늄의 안정성 평가 연구

이근영, 김광욱, 정동용, 양한범, 이일희, 문제권
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
lkv@kaeri.re.kr

1. 서론

최근 핵확산 저항성을 갖고 환경친화적인 방법으로 사용후 핵연료 (SF; spent fuel)를 처리하거나 우라늄을 함유하고 있는 방사성폐기물로부터 우라늄을 회수하는 방안에 대한 연구로써 탄산염 매질에서 우라늄의 산화 용해 및 침전 특성을 이용하는 공정 (COL; carbonate-based oxidative leaching-precipitation)이 제시된 바 있다 [1,2]. 이 공정은 탄산염과 과산화수소를 이용한 우라늄의 용해단계, 선택적 침전법을 이용한 불순물의 제거 단계, 산성화처리를 통한 과산화우라늄의 침전단계, 전해투석을 이용한 염의 회수단계로 이루어져 있다 (Fig. 1).

본 공정의 최종 우라늄 산물인 과산화우라늄 (UO₄; uranyl peroxide)은 산화-환원을 거쳐 핵연료 물질인 이산화우라늄 (UO₂; uranium dioxide)으로 재사용될 수 있는데, 이러한 과산화우라늄 입자를 저장하는 동안의 안정성에 관한 연구는 수행되지 않았다.

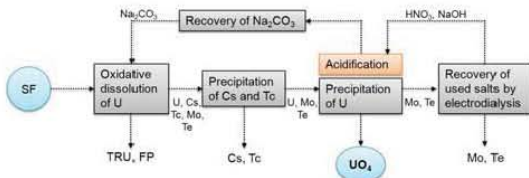


Fig. 1. COL process for recovery of uranium.

본 연구에서는 과산화우라늄의 용액 내 안정성을 평가하기 위하여 제조된 과산화우라늄을 각기 다른 용액 조건에서 장기간 보관하고 우라늄의 재용해 특성을 관찰 하였다.

2. 본론

2.1 실험

과산화우라늄의 제조는 질산나트륨(NaNO₃)으로 이온강도를 0.5로 맞춘 1 M H₂O₂ 용액에 질산우

라닐(UO₂(NO₃)₂·6H₂O)을 5 g/l가 되도록 넣어 녹인 후 질산(HNO₃)를 이용하여 pH 1 인 조건에서 침전물을 획득한 후 50℃에서 건조하였다.

과산화우라늄의 안정성에 대한 pH와 이온강도의 영향을 알아보기 위해 제조된 과산화우라늄을 pH 7, 3.7, 1.7 용액과 이온강도를 1로 맞춘 용액과 그렇지 않은 용액에 넣어 5 g/l가 되도록 하였다. 또한 온도에 따른 과산화우라늄 안정성 평가를 위해 25℃, 40℃, 60℃, 80℃ 조건에서 보관하였다. 실험은 총 100일 동안 수행되었고, 정기적으로 상등액을 채취하여 시간에 따른 우라늄 농도, 과산화물(O₂²⁻; peroxide)농도, pH 등이 측정되었다.

제조된 과산화우라늄은 X선 회절분석 (XRD; X-ray diffractometer)을 통해 광물상 분석을 수행하였고, 투사전자현미경 (TEM; transmission electron microscope)을 이용하여 입자형태를 확인하였다. 용액상의 우라늄 농도와 과산화물 농도는 Arsenazo III와 Reflectoquant를 이용한 비색분석법으로 측정하였다.

2.2 결과 및 토의

제조된 과산화우라늄 침전물을 XRD로 분석한 결과 Studtite (UO₄·4H₂O) 형태인 것으로 나왔고, 입자의 형태는 TEM 사진에서 보는 바와 같이 나노 크기의 구형입자들이 서로 응집되어 있는 형태임을 확인하였다 (Fig. 2).

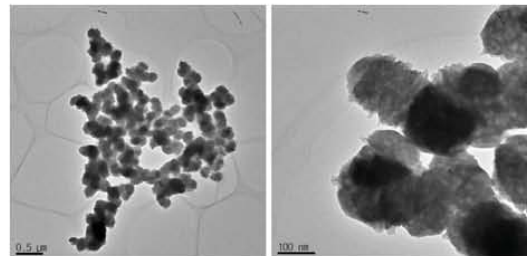


Fig. 2. TEM micrographs of UO₄ particles precipitated in a 5,000 ppm uranium solution at 1.0 M H₂O₂, ionic strength 0.5, and pH 1.

과산화우라늄은 일반적으로 매우 낮은 용해도 ($K_{sp} = 1.32 \times 10^{-36}$)를 보이는 것으로 알려져 있으나 [3], 실제 과산화우라늄 입자의 용액 내 안정성을 파악하는 것은 이를 이용하여 핵연료를 제조하기 위한 다음 공정의 운전에 매우 중요한 정보가 될 수 있다.

상온에서 수행된 용액의 pH와 이온강도를 조절 한 비교실험에서는 100일 동안의 저장에도 우라늄의 용해가 관찰되지 않았다 (Fig. 3). 또한, 용액의 pH 역시 초기치와 비교하여 오차범위 이내에서 일정한 경향을 보이고 있다 (Fig. 4). 즉, 기존의 문헌들에서 과산화우라늄의 용해도가 매우 낮은 것으로 알려져 있는 바와 같이 상온에서의 과산화우라늄은 매우 안정한 것으로 볼 수 있다.

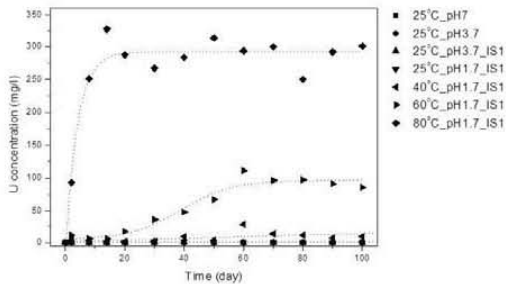


Fig. 3. Dissolved uranium concentrations in different solution conditions.

그러나 과산화우라늄을 포함한 용액을 높은 온도에 두었을 경우는 우라늄의 용액상으로의 재용해가 확연하게 관찰되었다 (Fig. 3). 40°C 조건에서는 용액상의 우라늄 농도가 매우 천천히 증가하는 것으로 나왔고, 60°C 조건에서는 60일 경과 시점에서 약 100 mg/l의 우라늄 농도를 보였다. 특히, 80°C에서는 우라늄의 용해가 두드러져 20일 이내에 약 300 mg/l 수준까지 용해되는 것으로 나타났다. 대부분의 실험에서 실험기간 동안 용액의 pH는 크게 변화하지 않은 것으로 나타났지만, 80°C 조건에서는 실험 초기에 pH가 다소간 상승하는 것이 관찰되었다 (Fig. 4).

추가적인 과산화물 농도 분석 결과에서는 우라늄의 용해가 관찰된 높은 온도 조건에서 실험 초기에 용액상의 과산화물의 농도가 증가되는 것을 확인 할 수 있었고, 이는 과산화우라늄의 우라닐이온 (UO_2^{2+})과 과산화물 음이온 (free peroxide anion)으로의 분해 가능성을 나타낸다.

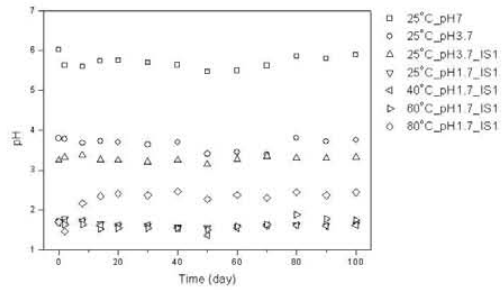


Fig. 4. pH variations in different conditions.

3. 결론

과산화우라늄의 용액 내 안정성을 평가하기 위하여 제조된 과산화우라늄을 각기 다른 용액 조건에서 장기간 보관하고 용해된 우라늄 농도를 분석한 결과, 높은 온도 조건에서 우라늄의 용액상으로의 재용해가 관찰되었다. 이러한 결과는 과산화우라늄 입자를 산화-환원을 거쳐 핵연료 물질인 이산화우라늄 분말을 제조하는 데 고려해야 할 저장용액 조건에 대한 중요한 정보가 될 것으로 사료된다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고문헌

[1] Environmental Science and Technology, Vol.43, pp. 2355-2361, 2009
 [2] Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.284, pp. 123-129, 2010
 [3] Croatica Chemica Acta, Vol.78, pp. 575-580, 2005.