

질산용액에 UO₂ Pellet의 용해특성에 관한 연구

정 원 명 · 박 진 호 · 이 규 일 · 유 재 형 · 정 경 채

한국원자력연구소

(1998년 1월 9일 접수, 1998년 3월 21일 채택)

A Study on Dissolution Characteristics of UO₂ Pellet in Nitric Acid

Won-Myung Chung, Jin-Ho Park, Kue-Il Lee, Jae-Hyung Yoo, and Kyung-Chai Jeong

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received January 9, 1998, Accepted March 21, 1998)

요 약 : 의료용 동위원소인 fission Mo(⁹⁹Mo)를 제조하기 위한 공정중 UO₂ 표적의 질산용해공정의 조업조건을 확립하기 위하여 UO₂ pellet의 유효표면적(s: 0.034~0.282 cm²/g-UO₂), 질산농도(1.5~10 N), 반응온도(40~105°C)에 따른 UO₂ pellet의 용해특성을 확인하였다. 그 결과 용해속도가 UO₂ pellet의 유효표면적에 정비례하며 표면적이 클수록 그 경향이 뚜렷함을 확인하였고, 반응속도와와의 관계가 dc/dt = 10.6s로 나타났다. 용해속도와 질산농도와의 관계는 일정온도(90°C)에서 [HNO₃]^{1.42}에 비례하는 것으로 나타났고, 온도변화에 따른 관계는 90°C까지는 온도가 증가함에 따라 용해속도가 급격히 증가하나 그 이상에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났으며, 활성화 에너지가 36.3 KJ/mol로 계산되었다.

Abstract : The effects of surface area of UO₂ pellets(s: 0.034~0.282 cm²/g-UO₂), concentration of nitric acid(1.5~10 N) and temperature(40~105°C) on the dissolution rate were investigated in this experiment. The results showed that dissolution rate of UO₂ pellets was in direct proportion to effective surface area(s) and well fit to linear plot in high surface area. The dissolution rate was expressed as dc/dt = 10.6s at 90°C, [HNO₃] = 8 N, and proportioned to the power 1.42 of HNO₃ concentration. And also, the results showed that dissolution rate was sharply increased according to temperature increase in temperature below 90°C, but decreased in temperature above 90°C. Activation energy(E) was evaluated to be 36.3 KJ/mol.

1. 서 론

^{99m}Tc은 의료용 방사성동위원소로 세계적으로 널리 이용되고 있는 단반감기 핵종이다. ^{99m}Tc은 짧은 반감기(6시간)와 낮은 에너지준위(140 Kev)로 인해 같은 용도로 사용되고 있는 다른 동위원소에 비해 방사선량이 매우 낮고(¹⁹⁸Au: 0.7 rad, ^{99m}Tc: 0.01 rad) 인체조직의 투과성이 양호하고 산란성이 적어 의료용 진단제로서 세계적으로 매우 유용하게 활용되고 있으며, 그 수요도 계속 증가하고 있다.

⁹⁹Mo는 ^{99m}Tc의 모핵종으로서 반감기가 67시간인 ⁹⁹Mo가 β 붕괴하여 ^{99m}Tc이 생성된다. 따라서 ⁹⁹Mo의 제조는 바로 ^{99m}Tc의 제조를 의미한다.

⁹⁹Mo 제조방법으로는 ⁹⁸Mo로부터 생성되는 중성자 포획(neutron capture) 방법과 ²³⁵U의 핵분열(fission)에 의해 생성되는 방법이 있으며, 이렇게 생성된 ⁹⁹Mo는 Fig. 1에 표기된 바와 같이 ^{99m}Tc, ⁹⁹Tc를 거쳐 안정한 원소인 Ru으로 변한다.

그러나 앞에서 언급된 ⁹⁹Mo 제조방법 중 ²³⁵U의 핵분열(fission)에 의한 제조방법이 높은 비방사능(specific activity)과 저렴한 제

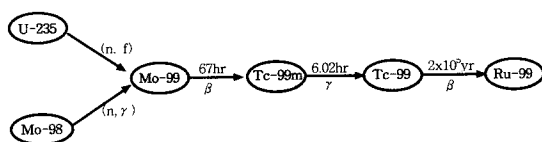


Fig. 1. Decay sequences of Mo-99 to Ru-99.

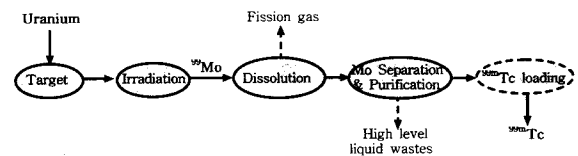


Fig. 2. Typical flow chart for fission Mo production.

조비용으로 인해 세계적으로 상업생산에 이용되고 있다[1, 2].

Fission Mo(²³⁵U의 핵분열에 의해 제조된 ⁹⁹Mo) 제조공정은 Fig. 2에서와 같이 일반적으로 우라늄 표적제조, 원자로 조사, 표적용해, Mo 분리·정제공정, 폐가스 및 폐액 처리공정 등으로 구성된다.

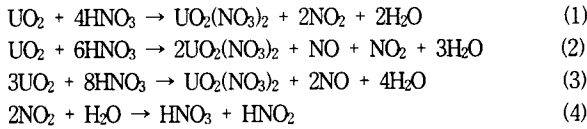
따라서 원자로에 조사된 표적으로부터 fission Mo를 분리, 정제하기 위해서는 먼저 조사후 표적을 액상에 용해시켜야 하며, 표적이 우라늄 금속일 경우는 산 또는 알칼리 용액, 우라늄 산화물일 경우는 산 용액에 용해시킨다.

본 연구에서는 기술적 타당성 검토[3]에 의해 국내에 제조기술 및 시설이 확보된 pellet 형태의 UO₂를 용해실험을 위한 대상 표적으로 선정하였다.

표적으로 사용되는 UO₂ pellet은 금속산화물로서 산용액에 쉽게 용해시킬 수 있는데, 질산용액의 사용은 용해과정에서 생성되는 UO₂(NO₃)₂ 착화합물이 용해된 상태로 존재하기 때문에 다른 종류의 산용액에서 생성되는 불용성 착화합물로 인한 고·액 분리에 어려움[4~6]이 없기 때문에 많이 사용되고 있다.

일반적으로 UO₂ 분말, sintered UO₂ pellet의 질산용해에 대한 연구는 많이 수행되어 왔으며, 여러 형태의 반응식과 반응메카니즘

이 제시되었고[7-11], 주요 화학반응식들은 다음과 같다[4, 12].



위의 반응식에서 용매인 질산용액의 농도가 묽을 수록 주로 NO gas가 발생하고 농도가 진할 수록 NO₂ gas가 발생하는 것으로 알려져 있다. 질산용해과정에서 용해속도에 영향을 미치는 주요인자로는 UO₂ 분말 또는 pellet의 표면적, 질산농도, 용해온도이며, 용해과정에서 생성되는 HNO₂가 용액 중에서 자촉매(auto-catalyst) 역할을 하기 때문에 UO₂의 용해과정에서 용액내 UO₂ 표면에서의 HNO₂ 농도도 용해속도에 크게 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다[11].

본 연구에서는 UO₂ green pellet을 이용하여 질산용액에 용해될 때 반응속도를 결정하는 주요 인자인 표면적, 질산농도, 반응온도에 의한 영향을 조사하여 조사후 표적의 질산용해공정에서의 최적 조업조건과 장치설계를 위한 자료들을 얻고자 실험을 통한 연구를 수행하였다.

2. 실험

UO₂ pellet의 질산 용해실험을 위하여 가능한 크기(φ1.2cm×1.35~1.40cm)와 무게(16~18g)가 유사한 UO₂ green pellet들을 선정하여 표면적이 상이한 여러 형태의 표적을 제작하여 실험에 사용하였으며, 가능한 용해반응이 수행되는 동안 pellet이 질산용액과 접촉하게 되는 표면적이 일정하게 유지되도록 pellet의 옆면을 teflon tape로 밀봉하였다.

용해실험의 기준조건은 현재까지 제시된 UO₂ 질산용해 관련 반응조건들을 고려하여 반응온도 90℃, 질산농도 8N를 기준으로 설정하고 필요에 따라 변화시켰으며, 용액중 우라늄농도에 의한 영향을 가능한 배제하기 위하여 최종 용해후 우라늄의 질산 용액중 농도가 50~60g-U/l의 범위 내에서 유지되도록 하였다.

실험장치는 Fig. 3에서와 같이 온도제어가 가능한 용해조, 응축기 및 NOx scrubber로 구성하였으며, ventilation hood가 설치된 glove box 내에서 수행하였다.

2.1. Pellet의 용해실험

Pellet의 표면적(cm²/g-UO₂ pellet) 변화에 따른 영향을 확인하기 위해 Fig. 4에 표기된 것과 같은 표면적이 상이한 여러 형태의 UO₂ pellet을 제작하였다. 제작된 UO₂ pellet의 질산용해시 용액과 접촉되는 유효표면적은 0.034, 0.070, 0.123, 0.136, 0.282 cm²/g으로 이는 UO₂ pellet의 크기와 무게로부터 계산된 값이고, 이들 UO₂ pellet을 이용하여 일정 질산농도(8N), 온도(90℃)에서 용해실험을 수행하였다.

용해실험은 최종 용해후 질산용액중 우라늄 농도가 50g-U/l가 되도록 8N 질산용액을 준비한 후 반응온도를 90℃로 유지하면서 일정시간 간격(5~20min)으로 UO₂ pellet의 감량 무게를 측정하여 UO₂ pellet의 용해무게를 계산하였다.

한편, 질산농도에 따른 영향을 확인하기 위하여 본 실험을 수행하였으며, 표적 용해실험은 일정 반응온도(90℃)에서 유효표면적이 유사한(0.133~0.135 cm²/g-UO₂) UO₂ pellet들을 이용하여 질산농도를 1.5N, 2N, 4N, 6N, 8N, 10N로 변화시키면서 일정시간(5~20분)간격으로 pellet의 무게를 측정하여 감량무게로 UO₂ pellet의 용해 무게를 계산하였다.

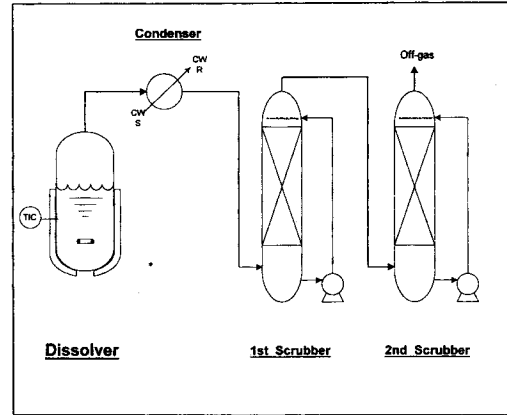


Fig. 3. Experimental apparatus for UO₂ pellet dissolution.

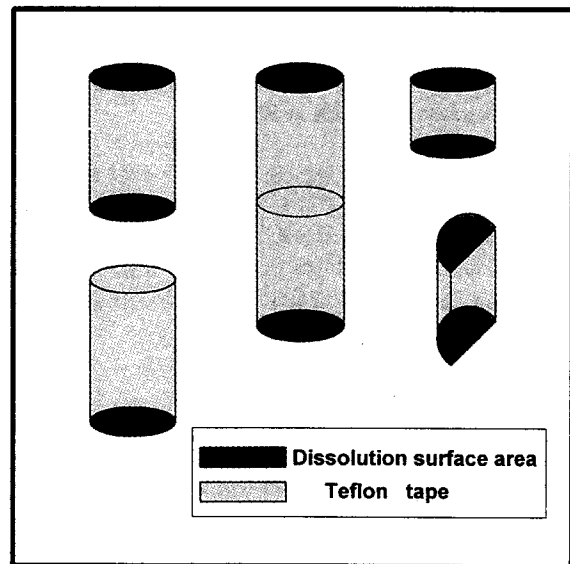


Fig. 4. Pellet shapes for change of surface area.

또한 온도변화에 따른 표적의 질산용해반응에 대한 영향을 확인하기 위한 실험은 일정 질산농도(8N)에서 유효표면적이 유사한(0.136~0.140 cm²/g-UO₂) UO₂ pellet들을 이용하여 각 반응온도를 40, 60, 80, 90, 105℃로 일정하게 유지하면서 일정시간(5~20분) 간격으로 pellet의 감량되는 무게를 측정하여 용해되는 UO₂ pellet의 무게를 계산하였다.

2.2. 분석

질산용액 내 우라늄 농도의 분석은 Davies-Gray/NBR 방법을 이용한 우라늄의 전위차 적정(potentiometric titration)에 의해 수행되었으며, 전위차 적정장치로는 Mettler DL70ES를 사용하였다. 분석된 우라늄 농도는 실험에서 우라늄 pellets의 무게감량 측정에 의해 계산된 질산용액 중 우라늄 농도가 정확함을 확인하는데 이용되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Pellet 표면적 영향

일정한 질산농도(8N)와 반응온도(90℃)에서 질산에 접촉되는 UO₂

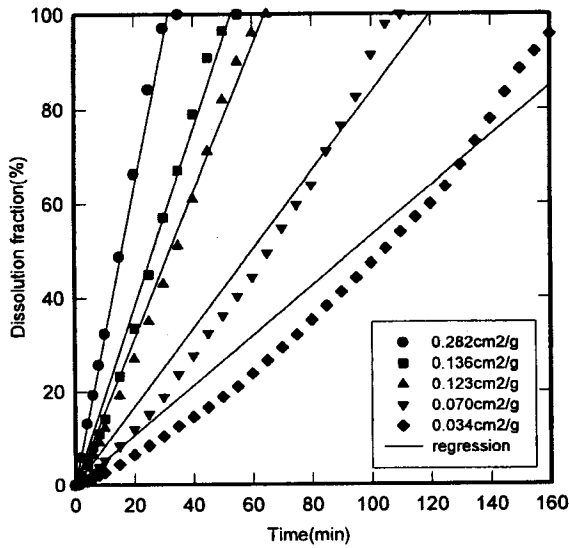


Fig. 5. Dissolution fraction according to surface area change of UO₂ pellets (8N HNO₃ at 90°C).

pellet의 유효표면적 변화에 따른 UO₂ pellet의 용해속도는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 유효표면적에 정비례 하는 경향을 보이고 있으며, 유효표면적이 클 수록 직선에 가까운 경향을 보이고 있다.

따라서 용해속도식을 얻기위해 UO₂ pellet이 균일한 원통형이고 용해시 pellet 표면으로부터 균일하게 용해되는 것으로 가정하여 다음과 같은 표면적과의 관계식을 도출하였다.

$$\frac{dC_{UO_2^{+2}}}{dt} = \phi s/v \quad (5)$$

여기서 ϕ : rate constant (mole/cm² · min)
 s : surface area of pellet (cm²)
 v : volume of solution (cm³)

한편, t시간후 용해된 UO₂ pellet의 무게인 w(g)는 다음의 식 (6)으로 표기된다.

$$w = \rho \cdot v = \pi r^2 \rho (\ell_0 - \ell_t) \quad (6)$$

여기서 ρ : density of pellet (g/cm³)
 r : initial radius of pellet (cm)
 ℓ_0 : initial length of pellet (cm)
 ℓ_t : length of pellet at time (cm)

또한 t시간후 용액중 UO₂⁺² 농도는 다음의 식 (7)로 표기될 수 있으며,

$$c = \frac{\pi r^2 \rho (\ell_0 - \ell_t)}{v} \quad (7)$$

식 (7)로부터

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\pi r^2 \rho}{v} \left(\frac{d\ell}{dt} \right) = -\frac{s\rho}{2v} \frac{d\ell}{dt} \quad (8)$$

식 (5)와 (8)로부터

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{s\rho}{2v} \left(\frac{d\ell}{dt} \right) = \phi s/v \quad (9)$$

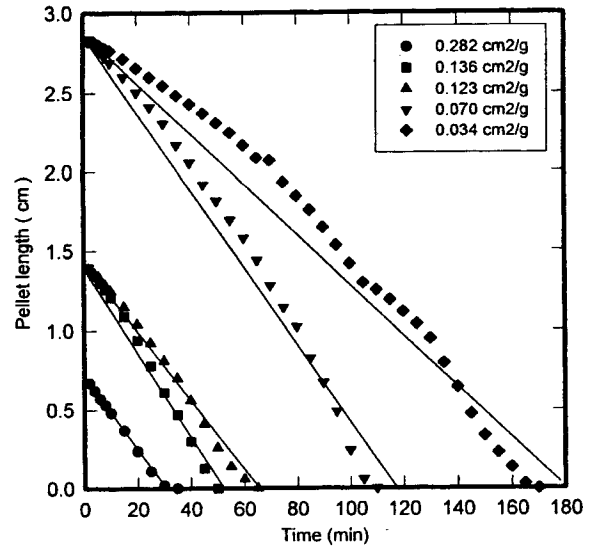


Fig. 6. Pellet length vs. dissolution time of UO₂ pellets(8N HNO₃ at 90°C).

따라서, 속도상수 ϕ 는 다음의 식 (10)으로 표기되고, 이를 적분하면 식 (11)로 표기된다.

$$\phi = -\frac{\rho}{2} \frac{d\ell}{dt} \quad (10)$$

$$\ell = \ell_0 - \left(\frac{2\phi}{\rho} \right) t \quad (11)$$

여기서 ϕ 값은 용해시간과 UO₂ pellet 길이로 도시된 Fig. 6의 기울기로부터 구할 수 있다. Fig. 6은 식 (11)에 의한 이론치와 실험 측정치를 비교한 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 유효표면적이 클 수록 식 (11)로 표기되는 이론적 계산치인 직선에 가까우며, 유효표면적이 작을 수록 계산치와 차이가 큰 것으로 나타났으며, 이는 Fig. 5의 결과와 일치한다.

이와 같은 경향은 UO₂ pellet의 질산 용해반응에서 반응속도에 영향을 주는 주요 인자들이 표면적, 질산농도, 온도, 아질산농도 [HNO₂] 등으로 표면적이 클 수록 다른 인자들에 의한 반응 속도에 대한 영향이 상대적으로 완화된 것으로 판단된다.

또한 Fig. 7은 UO₂ pellet의 유효표면적과 반응속도의 관계를 나타내는 그래프로서 일정 온도(90°C), 일정 질산농도(8N)에서 dc/dt = 10.6 s의 관계식을 갖는다.

4.2. 질산농도에 의한 영향

UO₂ pellet의 표면적(0.133~0.135 cm²/g)과 반응온도(90°C)를 일정하게 유지하면서 질산농도 변화에 따른 UO₂ pellet의 용해속도를 측정하였으며, 그 결과로 용해시간에 따른 UO₂ pellet의 질산용액에서의 용해율은 Fig. 8과 같다.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 질산농도가 높을 수록 UO₂ pellet의 용해반응속도가 빠른 경향을 보이고 있다. 이는 질산농도가 높을 수록 NO₂가 많이 발생하며, 앞의 용해반응식 중 식(4)에 의해 아질산(HNO₂)의 농도가 증가하여 [HNO₂]의 촉매역할에 의해 반응속도가 빨라지고 질산농도가 낮을 수록 상대적으로 NO가 많이 발생하여 [HNO₂]의 촉매역할이 감소되기 때문이다.

또한 질산 농도 6N 이상에서 용해속도가 직선에 가깝고 8N 이상에서는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타나 용해공정에서의 질산농도 조건을 6~8N에서 선정하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

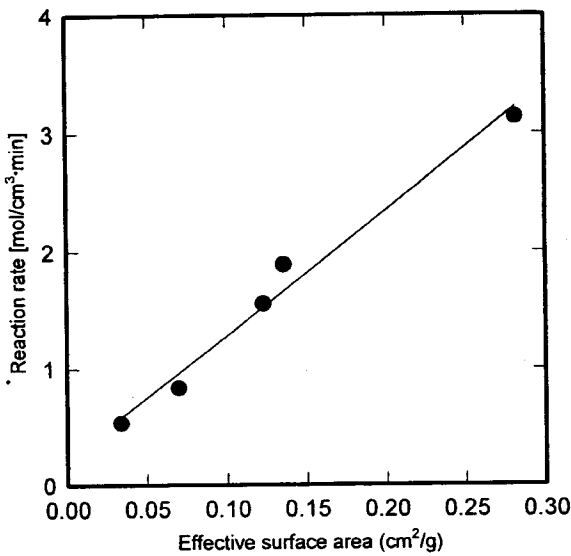


Fig. 7. Reaction rate vs. effective surface area for dissolution of UO₂ pellets (8 N HNO₃ at 90°C).

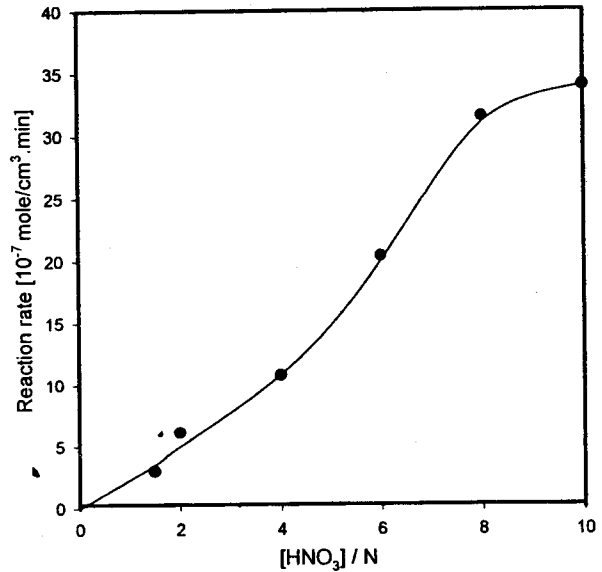


Fig. 9. Reaction rate vs. [HNO₃] for dissolution of UO₂ pellets (at 90°C).

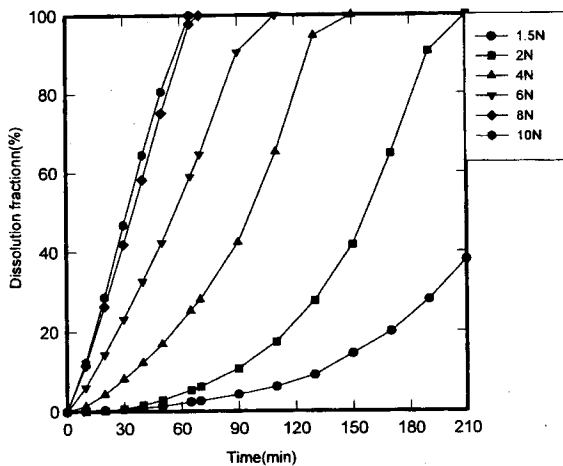


Fig. 8. Dissolution fraction of UO₂ pellets according to HNO₃ concentration change (at 90°C).

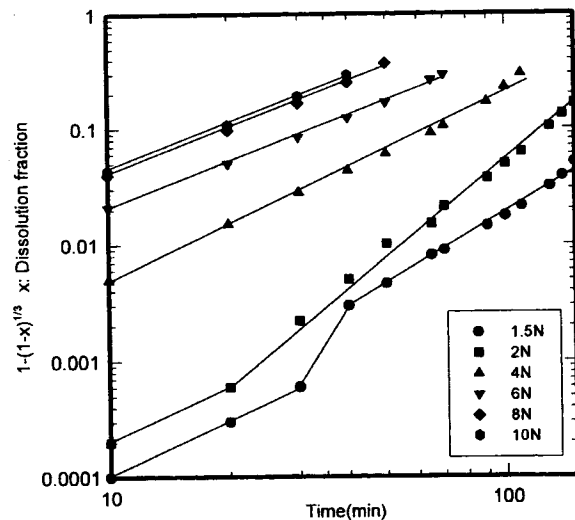


Fig. 10. Log $[1-(1-X)^{1/3}]$ vs. log t(time) plots for the dissolution of UO₂ pellets (at 90°C).

Fig. 9는 각 질산농도에서의 평균 용해속도 값을 구하여 도시한 것이며, 2~8N에서는 Fig. 9를 regression한 결과 $[HNO_3]^{1.42}$ 에 비례하는 것으로 나타났다. 이 결과는 UO₂ 분말의 경우 용해속도가 $[HNO_3]^{2.3}$ 에 비례하는 것으로 발표된 다른 연구결과와[11] 많은 차이를 보이고 있다. 이와 같은 차이는 UO₂ 분말에 비해 본 실험에 사용된 UO₂ pellet의 비표면적이 상대적으로 매우 작기 때문으로 판단된다.

한편, Fig. 10은 Wen[13]에 의해 제시된 unreacted-core shrinking model을 이용하여 heterogeneous chemical reaction이 rate-controlling 단계인 경우에 적용하도록 제시된 속도식인 식 (12)에 따라 질산농도 변화에 따른 $[1-(1-X)^{1/3}]$ 과 반응시간과의 관계를 도식한 결과이다.

$$1-(1-X)^{1/3} = kt + C \quad (12)$$

여기서 X : dissolution fraction

Fig. 10에서와 같이 높은 질산농도(4N 이상)에서는 속도식에 일치하는 직선 형태를 보이고 있으나, 낮은 농도(2N 이하)에서는 용해속도가 2단계로 구분되어 제시된 속도식과 일치하지 않는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 비표면적이 상대적으로 매우 큰 UO₂ 분말을 이용한 실험중 낮은 질산농도(0.3~2N) 범위에서 잘 일치하는 것으로 기발표된 Inoue[9]의 실험결과와 상이하다. 이는 비표면적이 상대적으로 매우 큰 UO₂ 분말(1.8 m²/g)에 비해 UO₂ pellet의 경우 비표면적이 매우 적고 이로 인해 낮은 질산농도에서 용해속도가 화학 반응에 의해서만 지배되지 않고, 어떤 형태로든 geometry에 의한 영향이 있는 것으로 판단되며, 이에 대한 연구가 추가로 필요할 것으로 판단된다.

4.3. 온도에 의한 영향

일정 질산농도(8 N) 및 표면적(0.136~0.140 cm²/g)에서 온도변화

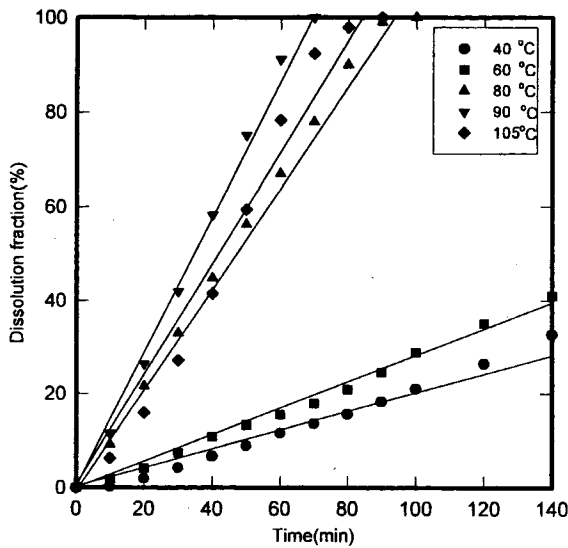


Fig. 11. Dissolution fraction of UO₂ pellets according to temperature change (8 N).

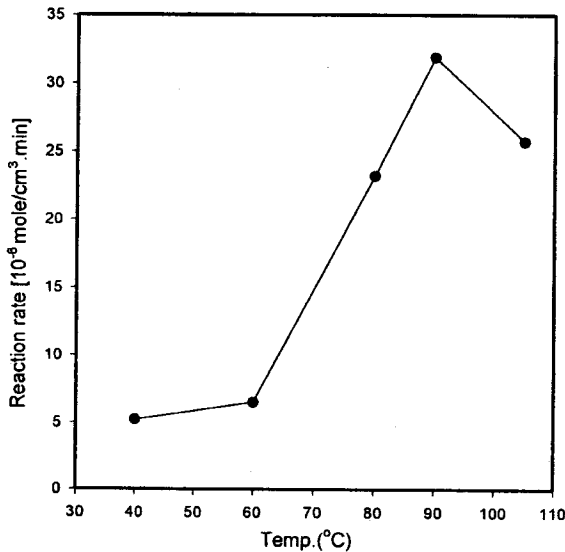


Fig. 12. Reaction rate vs. temperature change for dissolution of UO₂ pellets (8 N HNO₃).

에 따른 UO₂ pellet의 용해속도를 측정된 실험결과는 Fig. 11과 같으며, 또한 Fig. 12는 반응속도와 반응온도와의 상관관계를 도식한 실험결과이다.

그림에서 보는 것처럼 90°C까지는 온도증가에 따라 용해속도 역시 증가하는 경향, 즉 반응특성이 Arrhenius 법칙과 잘 일치하는 경향을 보이고 있다. 그러나 반응온도 105°C에서는 90°C때보다 용해속도가 오히려 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 Taylor 등[14]의 실험결과와 일치하며, 그 이유로는 용해반응에 촉매역할을 하는 [HNO₂]의 농도가 높은 온도로 인해 분해되어 방출됨으로서 감소되기 때문인 것으로 알려지고 있다[11].

또한 Fig. 13에 표기된 Arrhenius plot으로부터 활성화에너지를 구한 결과는 36.3 KJ/mole로서 이는 다른 연구자의 실험결과[11]와 유사하며, 이상의 실험결과로부터 UO₂ 질산용해를 위한 반응온도는 80~90°C에서 설정하는 것이 바람직한 것으로 보인다.

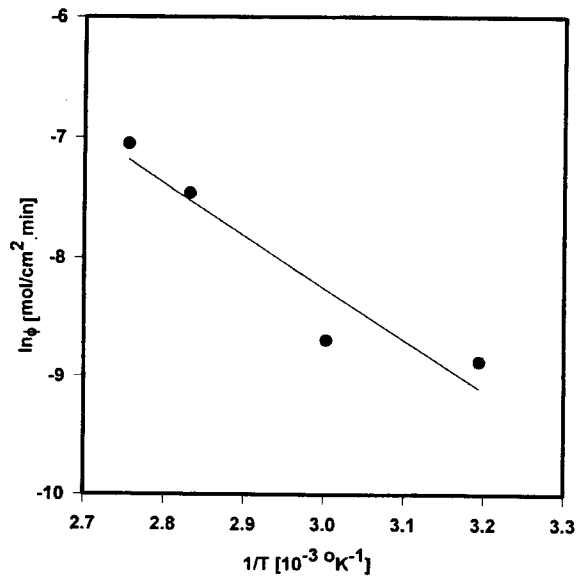


Fig. 13. Ln φ vs. 1/T for dissolution of UO₂ pellets (8 N HNO₃).

4. 결 론

UO₂ pellets의 질산 용해공정에서 용해속도에 영향을 미치는 주요 변수인 pellet의 표면적, 질산농도 및 반응온도에 의한 영향을 확인하기 위한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 일정 질산농도, 반응온도(8 N, 90°C)에서 표면적 변화에 따른 UO₂ pellets의 용해속도는 pellet의 유효표면적(s : cm²/g-UO₂)에 정비례하고 dc/dt = 10.6 s의 관계식을 가지며, 표면적이 클수록 용해속도에 영향을 미치는 다른 인자들에 의한 영향이 상대적으로 완화되어 직선에 가까워진다. 따라서 표적의 형태는 가능한 표면적이 크도록 설계하는 것이 바람직하다.

2) 일정 반응온도(90°C)에서 질산농도 변화에 따른 UO₂ pellets의 용해속도는 질산농도 8 N까지는 질산농도가 높을수록 증가하는 일반적인 경향을 보이고, 용해속도가 [HNO₃]^{1.42}에 비례하는 것으로 확인되었으며, 8 N 이상에서는 용해속도의 증가 추이가 매우 완만한 것으로 나타나 질산농도 6~8 N을 UO₂ pellets의 용해조건으로 설정하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

3) 일정 질산농도(8 N)에서 반응온도 변화에 따른 UO₂ pellets의 용해속도는 90°C까지는 온도증가에 따라 증가하여 Arrhenius 법칙과 일치하는 경향을 보이나 105°C에서는 오히려 감소하여 반응온도 조건을 80~90°C 범위에서 설정하는 것이 바람직하며, Arrhenius plot으로부터 활성화 에너지가 36.3 KJ/mole임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. ALi, SAMEH and ACHE. HANS. J., "Production Techniques of Fission Molybdenum-99", Radiochimia Acta 41, 65-72(1987).
2. IAEA, "Fission Molybdenum for Medical Use", IAEA-TECDOC-515(1989).
3. 박진호 외, "Mo-99 제조기술 개발현황에 관한 연구", KAERI/AR-401/94(1994).
4. D. H. Charles, "Uranium Production Technology", 12-42(1959).
5. C. A. Blake, et al., AEC-3212(1951).

6. S. Ahrland, et al., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 354(1954).
7. M. Shabbir and R. G. Robins, "Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid I", *J. Appl. Chem.*, **18** (1968).
8. M. Shabbir and R. G. Robins, "Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid II", *J. Appl. Chem.*, **19** (1969).
9. A. Inoue, "Mechanism of the Oxidative Dissolution of UO_2 in HNO_3 Solution", *J. Nucl. Mater.*, **138** (1986).
10. K. Ikeda, et al., "Effect of Nitrous Acid on Dissolution of UO_2 Powders in Nitric Acid Optimal Conditions for Dissolving UO_2 ", *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **32**, 2(1995).
11. K. Ikeda, et al., "Kinetic Study on Dissolution of UO_2 Powders in Nitric Acid", *J. Nucl. Mater.*, **224** (1995).
12. P. G. Al Fredson, et al., "Development of Processes for Pilot Plant Production of Purified Uranyl Nitrate Solution", *AACE/E*, 344 (1975).
13. C. Y. Wen, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34(1968).
14. F. Taylor, et al., *J. Appl. Chem.*, **13**, 32(1963).