

## 유로퓸 고용 우라늄산화물의 황화반응 특성

\*李載園 · 朴根逸 · 李正元

韓國原子力研究院 循環形原子力시스템연구소

### Sulfurization Reaction Characteristics of Eu-doped Uranium Oxides

\*Jae Won Lee, Geun Il Park and Jung Won Lee

Future Nuclear Energy System Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute

#### 요 약

희토류산화물인  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 우라늄산화물인  $\text{UO}_2$  및  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 와 우라늄산화물의 혼합물에 대한 선택적 황화반응을 조사한 후에,  $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_2$  및  $(\text{U},\text{Eu})_3\text{O}_8$ 와 같은 Eu 고용 우라늄산화물, Eu 고용 우라늄산화물의 고온 산화열처리 상분리 생성물인 Eu 농도가 높은  $(\text{U},\text{Eu})_4\text{O}_9$ 와  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 혼합상에 대한 황화반응 특성을 400-800°C에서 조사하였다.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  및 우라늄산화물의 혼합물의 경우에는 450°C에서 Eu와 우라늄 산화물간의 반응이 없이  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 만  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ 로 전환되었다.  $(\text{U},\text{Eu})_3\text{O}_8$  및  $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_2$ 에서는 반응온도 600°C까지는 우라늄산화물과 동일한 황화반응 거동을 보였으며, 800°C에서는 Eu 농도가 높은  $(\text{U},\text{Eu})\text{S}_x$ 과  $\alpha\text{-US}_2$  상이 생성되었다. 고온 산화열처리 상분리 생성물은 600°C에서  $(\text{U},\text{Eu})\text{S}_x$ 과 UOS 상이 생성되었다. 상분리 생성물을 환원하여 얻은 Eu 농도가 높은  $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_2$ 와  $\text{UO}_2$ 의 혼합상은 450°C에서  $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_2$ 는 산화물인  $(\text{U},\text{Eu})\text{OS}$ 로 전환되고  $\text{UO}_2$ 는 반응하지 않았다.

주제어 : 우라늄, 희토류, 산화물, 황화물, 황화반응

#### Abstract

Sulfurization reaction characteristics of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , uranium oxides( $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ), mixture of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and uranium oxides, Eu-doped uranium oxides( $(\text{U}, \text{Eu})\text{O}_2$ ,  $(\text{U}, \text{Eu})_3\text{O}_8$ ), and phase-separated products prepared by HOX (High temperature OXidation) of  $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_2$  were investigated in the temperature range from 400 to 800°C. Only  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  in the mixture of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and uranium oxides was converted into  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  by sulfurization reaction at 450°C without reaction between them. Sulfurization reaction behavior of  $(\text{U},\text{Eu})_3\text{O}_8$  and  $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_2$  up to 600°C was similar to  $\text{U}_3\text{O}_8$  and  $\text{UO}_2$ , respectively, while they were sulfurized into Eu-rich  $(\text{U},\text{Eu})\text{S}_x$  and  $\alpha\text{-US}_2$  at 800°C. In the sulfurization of RE-rich  $(\text{U},\text{Eu})_4\text{O}_9$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$  prepared by high temperature oxidation, it was confirmed that RE-rich  $(\text{U},\text{Eu})\text{S}_x$  and UOS phases were formed at 600°C. For Eu-rich  $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_2$  and  $\text{UO}_2$  prepared by reduction of HOX products, it was identified that Eu-rich  $(\text{U},\text{Eu})\text{OS}$  was formed at 450°C by sulfurization of Eu-rich  $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_2$ , while  $\text{UO}_2$  remained unreacted.

Key words : Uranium, Rare-earth, Oxides, Sulfides, Sulfurization

\* Received : December 17, 2012 · Revised : January 18, 2013 · Accepted : February 13, 2013

\*Corresponding Author : Jae Won Lee (E-mail : njwlee@kaeri.re.kr)

Future Nuclear Energy System Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, 989 Daedeok-daero Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Republic of Korea

Tel : +82-42-868-2555 / Fax : +82-42-868-2403

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

미래형 핵연료 기술개발의 일환으로 원자력발전소에서 타고난 사용후핵연료의 재활용을 위한 건식처리에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 사용후 핵연료에는 이산화우라늄( $UO_2$ ) 외에도 연소 중 핵분열로 생기는 여러 핵분열생성물 원소들이 불순물로 함유되어 있다. 이 중 희토류 원소 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd 등, RE: rare earth)들은 중성자 흡수 단면적이 크기 때문에 사용후핵연료 전체 중성자 흡수량의 약 50% 정도를 차지한다. 특히 핵분열생성물 중에서 Nd, Sm 및 Eu는 중성자 흡수능이 매우 높다.<sup>1)</sup> 따라서 사용후핵연료 재활용을 위한 건식처리를 통하여 제조된 핵연료내에 희토류원소와 같은 핵분열생성물 함량이 높으면 핵연료 연소시 중성자 흡수량이 매우 높게 되어 원자로에서 핵연료의 연소 효율에 큰 영향을 미치게 된다. 그러므로 사용후핵연료 재활용에 있어 희토류 원소들을 분리 제거한다면 핵분열물질의 에너지효율(Energy/kg)을 더욱 높일 수 있을 것이다.

반응성 기체를 이용하여 희토류를 건식으로 제거하기 위한 상분리 방법으로는 현재까지 고온산화처리법 및 황화반응법이 연구되고 있다.<sup>2,3)</sup> 캐나다 AECL의 Taylor와 Mceachern<sup>2)</sup>는 독일의 Keller 등<sup>4-7)</sup>의 연구내용을 활용하여 1250 - 1600°C의 고온 산화처리에 의해서 희토류 고용 모의핵연료 및 실제 사용후핵연료로부터 희토류 농도가 높은  $(U,RE)_4O_9$ 과 희토류 농도가 0.003 mol 이하인  $U_3O_8$ 으로 상분리가 일어남을 확인하였다. 상분리된 입자들은 서로 물리적으로 결합되어 있는 상태로 습식의 초음파로 결합입자를 분리한 후에 두 상간의 입자크기 차이를 이용하여 분리실험을 하였다. 이들 입자들은 크기가 약 10  $\mu m$  이하로 미세하기 때문에 분리방법으로는 물을 유동매체로 한 습식의 정밀 여과막법을 이용하였으나, 분리 연구결과에 의하면 이 방법은 희토류의 제거효율이 매우 낮았다.

고구배자기분리법<sup>8)</sup>은 상자성 물질간의 자화차이를 이용하여 미세한 분말도 분리하는 기술로 최근에 활발하게 연구되고 있다.  $UO_2$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$  및 대부분의  $RE_2O_3$ 는 상자성(paramagnetic) 물질이며, 우라늄산화물의 자화율은 산화도의 증가에 따라서 감소한다.<sup>9)</sup>  $RE_2O_3$  및  $RES_x$ 의 자화율(magnetic susceptibilities)은 대부분 우라늄산화물의 자화율보다 높다. 또한  $UO_2$ - $Nd_2O_3$  고용체의 자화율에 대한 Hinatsu와 Fujino<sup>10)</sup>의 연구결과에 의하면, 고용체의 자화율은  $UO_2$ 에 고용되

는 희토류 농도가 증가함에 따라서 증가함을 보였다. 따라서 지난 연구에서는 우라늄 및 희토류의 산화물과 황화물에 대한 열역학적 특성 자료를 분석한 후에 우라늄과 희토류 산화물의 혼합물로부터 희토류산화물만 희토류황화물로 선택적 반응이 가능한지를 평가하였다.<sup>11)</sup> 희토류산화물의 황화반응온도에 따른 생성물을 알아보기 위해서 열역학적 분석에 의해서 희토류산화물 중에  $\Delta G^0$ 가 높은  $Eu_2O_3$ (입방정 구조)를 선정하여 실험하였다.

본 연구에서는 희토류산화물인  $Eu_2O_3$ , 우라늄산화물인  $UO_2$  및  $U_3O_8$ ,  $Eu_2O_3$ 와 우라늄산화물의 혼합물에 대한 선택적 황화반응을 조사한 후에,  $(U, Eu)_2O_2$  및  $(U, Eu)_3O_8$ 과 같은 Eu 고용 우라늄산화물, Eu 고용 우라늄산화물의 고온 열처리 상분리 생성물인 Eu 농도가 높은  $(U, Eu)_4O_9$ 와  $U_3O_8$ 의 혼합상에 대한 황화반응 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

희토류산화물로는  $Eu_2O_3$ , 우라늄산화물로는  $UO_2$  및  $U_3O_8$ 을 황화반응 실험에 사용하였다.  $Eu_2O_3$ 와 우라늄산화물의 혼합분말은 Tubular 혼합기를 이용하여 준비하였다. Eu 고용 우라늄산화물은  $Eu_2O_3$  및  $UO_2$ 를 attrition 밀을 이용하여 에탄올 분산재에서 습식 밀링을 한 후에 건조하여 혼합분말을 준비하였다. 혼합분말과 윤활제인 Zn-stearate를 Tubular 혼합기를 이용하여 혼합한 후에 300 MPa로 성형한 압분체를 4% $H_2$ -Ar분위기에 열처리를 하여  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_2O_2$  소결체를 제조하였다. 황화반응 실험에 사용한 Eu 고용 우라늄산화분말은  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_2O_2$  소결체를 공기중 500°C에서 산화하여  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$  상으로 제조하였으며, Eu 고용 우라늄산화분말은 산화분말을 4% $H_2$ -Ar중 700°C에서 환원시켜  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_2O_2$  상으로 제조하였다.  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$  분말을 고온 산화열처리를 하면 Eu 농도가 높은  $(U, Eu)_4O_9$ 와  $U_3O_8$ 의 혼합상이 생성된다.<sup>2)</sup> 본 연구에서는 1400°C, 4시간동안 고온 산화열처리를 하여 생성된  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 와  $U_3O_8$ 의 산화혼합상과 산화혼합상을 4% $H_2$ -Ar중 700°C에서 환원시켜  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$ 와  $UO_2$ 의 환원혼합상을 제조하여 황화반응 실험에 사용하였다.

황화제인  $CS_2$ (액체: 비점 46.2°C)는 최대수분함량이 0.03%이하인 Aldrich사 제품,  $CS_2$ 의 운반기체인 질소는 고순도(99.999%)의 것을 사용하였다. 반응 시료용기 및 반응용 관형로는  $CS_2$ 와는 비활성인 석영제품을 사용하였다. 황화반응 장치는 Fig. 1과 같이  $CS_2$ 의 액체공급

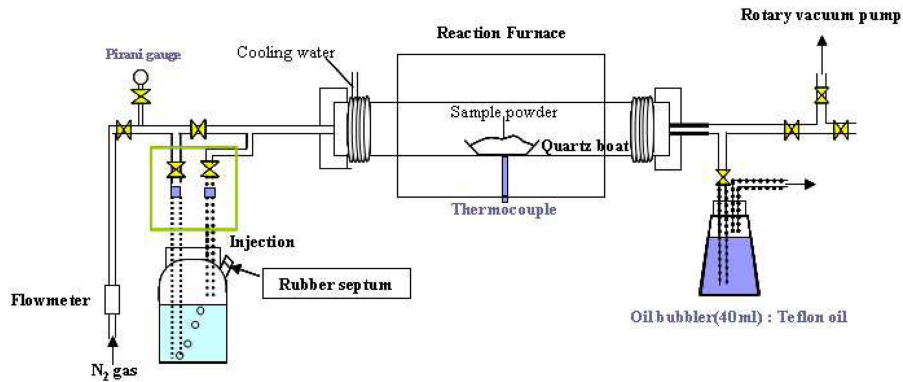


Fig. 1. Schematic diagram of sulfurization reaction system.

용기, 진공상태를 만들어 주기 위한 진공펌프 및 진공계이지, 가열용 반응로로 구성하였다. 반응은 시료(0.5 g)를 담은 용기를 반응로에 주입한 후에, 질소로 반응장치라인을 퍼징하여 불활성분위기로 만든 한 후에 0.1 torr로 진공을 유지하였다. 그리고 다시 질소를 흘려보내 상압을 유지한 후에 CS<sub>2</sub>가 담겨있는 공급용기에 질소를 흘려보내 CS<sub>2</sub>를 휘발시켜 반응기에 주입하였다. CS<sub>2</sub>의 휘발유량은 질소의 유량에 의해서 조절하였으며, 본 실험에서는 CS<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스의 유량을 62/63 ml/min로 일정하게 하였다. CS<sub>2</sub> 액이 담긴 공급용기의 온도는 25°C로 일정하게 유지하였다. 황화반응은 400 - 800°C에서 최대 10시간동안 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 우라늄산화물

열역학적 해석결과에 의하면 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 UO<sub>2</sub> 혼합상은 500°C에서의 황화반응 시에 평형상태에서 UOS와 Eu<sub>3</sub>S<sub>4</sub>가 생성되어 안정한 형태로 존재함을 확인하였다. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 선택적 황화반응 온도를 설정하기 위해서 우선 우라늄산화물을 400-600°C로 하여 5시간 반응시켰다. UO<sub>2</sub>의 경우에는 450°C까지는 황화물이 생성되지 않았으며, 500°C에서 UOS가 생성되기 시작하였으며, 600°C에서는 완전히 정방정 구조의 UOS로 전환됨을 알 수 있었다(Fig. 2).

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 450 및 500°C에서 1시간동안 황화반응을 하여 얻은 생성물의 상을 Fig. 3에 나타내었다. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>은 450°C에서는 UO<sub>2</sub>로 환원되었으며 열역학적 자료를 사용하여 확인 한 반응은 아래와 같다.

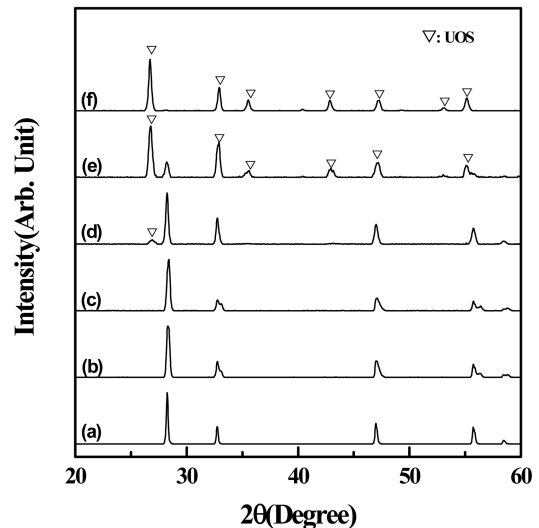
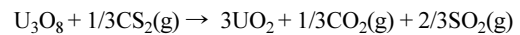


Fig. 2. XRD patterns for reaction products from UO<sub>2</sub> with sulfurization temperature: (a) UO<sub>2</sub>, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (d) 550°C, (d) 600°C.



500°C에서는 1시간 반응을 하여도 UO<sub>2</sub>와 동일하게 UOS가 생성되기 시작하였다. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 600 및 800°C에서 10시간동안 고온 황화반응을 하여 얻은 생성 상을 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도가 600°C인 경우에는 UO<sub>2</sub>와 동일하게 UOS가 주생성물이나, 반응시간의 증가에 따라서 US<sub>2</sub>가 생성되기 시작하였다. 반응온도를 800°C로 증가 시킨 경우에는 UOS는 없어지고 사방정 구조의 α-US<sub>2</sub>로 완전히 전환되었다.

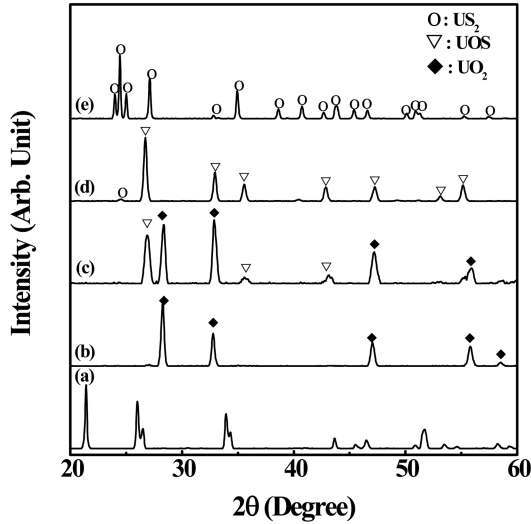


Fig. 3. XRD patterns for reaction products from  $U_3O_8$  with sulfurization temperature: (a) pure  $U_3O_8$ , (b) at  $450^\circ C$  for 1 h, (c) at  $450^\circ C$  for 1 h, (d) at  $600^\circ C$  for 10 h, (e) at  $800^\circ C$  for 10 h.

### 3.2. 유로폼산화물

$Eu_2O_3$ 에 대하여  $300 - 800^\circ C$ 에서 1-10시간동안 반응을 수행하여 얻은 생성물의 X-선 회절분석결과를 Fig. 4에 나타내었다.  $Eu_2O_3$ 는  $400^\circ C$ 에서 1시간동안 반응을 시킨 경우에 입방정 구조의  $Eu_3S_4$  상이 생성되기 시작하였으며,  $450^\circ C$ 에서 5시간 황화반응에 의해서 단일상의  $Eu_3S_4$ 로 전환되었다. 반응온도  $500^\circ C$ 까지는 더 이상의 상변화는 일어나지 않았다. 반응온도를  $600^\circ C$ 로 하여 10시간 반응을 시킨 경우에는 입방정 구조의  $EuS$  단일상이 생성되었으며 반응온도를  $800^\circ C$ 로 올려도 더 이상의 상변화는 없었다.  $600^\circ C$ 이상에서의  $Eu_3S_4$ 의  $EuS$ 로 전환은 황화물의 열분해에 의한 것으로 여겨진다. 따라서 우라늄산화물로부터  $Eu_2O_3$ 의 선택적 황화반응을 위한 반응온도는  $450^\circ C$ 가 최적임을 알 수 있었다.

### 3.3. 유로폼과 우라늄 산화물의 혼합상

U/Eu의 몰비를 67/33 및 91/9로 혼합한  $UO_2$ 와  $Eu_2O_3$  분말을 앞에서 선정된 선택적 황화반응 온도인  $450^\circ C$ 에서 5시간 황화반응을 수행하였다.  $Eu_2O_3$ 는  $UO_2$ 와는 반응이 일어나지 않고 선택적으로 황화반응에 의한 유로폼황화물이 생성되었다(Fig. 5-6).  $Eu_2O_3$ 의 황화반응 생성물인  $Eu_3S_4$ 는  $UO_2$ 와는 회절피크가 겹치지 않았다. 또한, Eu 함량이 낮은 U/Eu=91/9 혼합상의 경

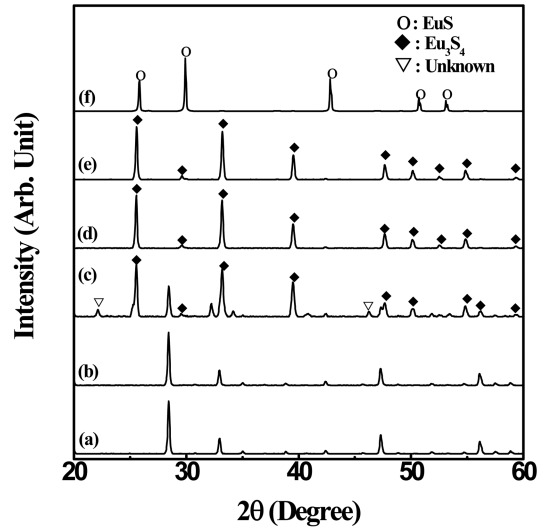


Fig. 4. XRD patterns for reaction products from  $Eu_2O_3$  with sulfurization temperature: (a) pure  $Eu_2O_3$ , (b) at  $300^\circ C$  for 1 h, (c) at  $400^\circ C$  for 1 h, (d) at  $450^\circ C$  for 5 h, (e) at  $500^\circ C$  for 1 h, (f) at  $600^\circ C$  for 10 h.

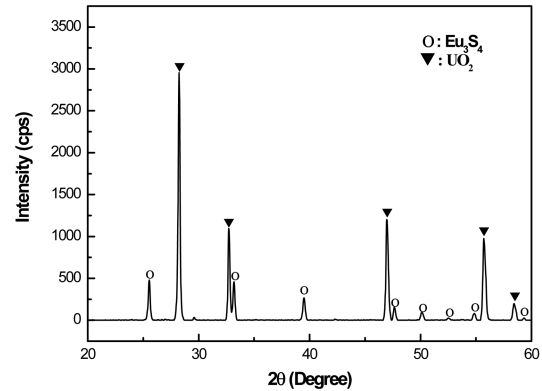


Fig. 5. XRD pattern for reaction products from mixture of  $UO_2$  and  $Eu_2O_3$  (U/Eu = 67/33).

우에도 황화반응 생성물인  $Eu_3S_4$ 는  $UO_2$ 의 특성 회절각  $2\theta = 28.28^\circ$ 의 강도 100을 기준으로  $2\theta = 25.60^\circ$ 에서 2.5%의 강도를 가지므로 Eu 고용 우라늄산화물이 선택적 황화반응에 대한 여부를 판단하는데 사용될 수 있었다.

### 3.4. 유로폼 고용 우라늄산화물

Eu 고용 우라늄산화물의 선택적 황화반응 실험을 위해 우선 저온 산화분말인  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$ 을 사용하여  $450$  및  $600^\circ C$ 에서 10시간동안 황화반응을 수행하였다.

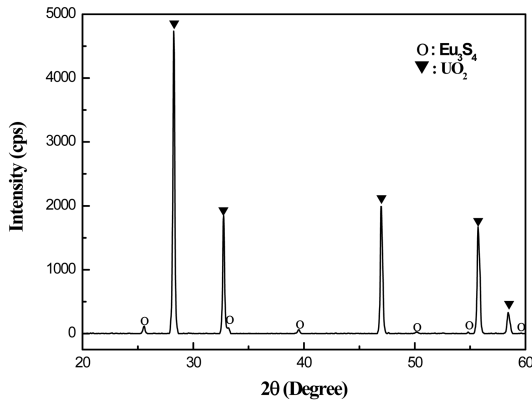


Fig. 6. XRD pattern for reaction products from mixture of  $UO_2$  and  $Eu_2O_3$  (U/Eu=91/9).

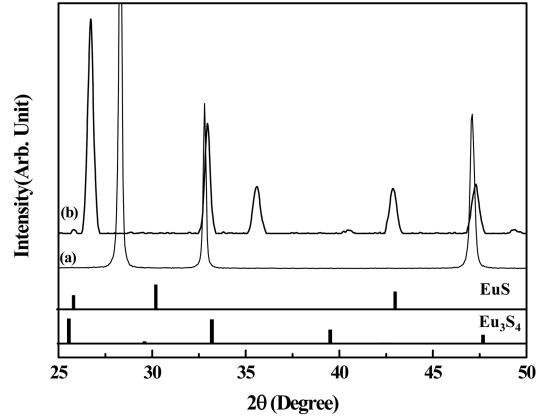


Fig. 8. XRD patterns for reaction products from  $(U_{0.91}Eu_{0.32})O_2$  with sulfurization temperature: (a) 450°C and (b) 600°C.

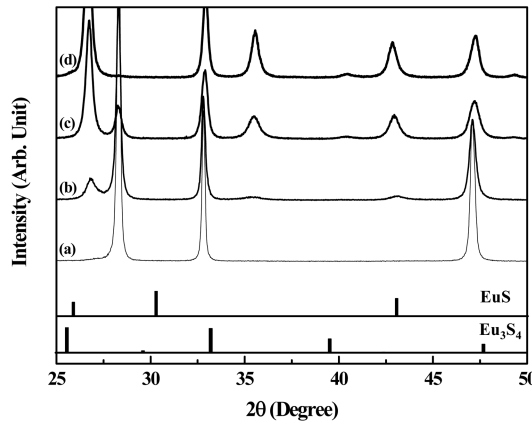


Fig. 7. XRD patterns for reaction products  $(U_{0.91}Eu_{0.32})_3O_8$  with sulfurization temperature: (a) 50°C, (b) 500°C, (c) 550°C, (d) 600°C.

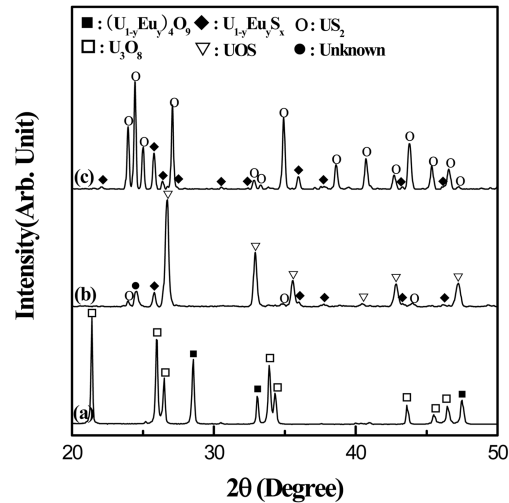


Fig. 9. XRD patterns for reaction products from  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$  and  $U_3O_8$  with sulfurization temperature: (a) pure (b) 600°C, and (c) 800°C.

Fig. 7은  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$  분말에 대한 황화반응 생성물의 반응온도에 따른 X-선 회절분석결과를 나타낸 것으로 Eu화합물에 대한 생성을 알아보기 위해서  $Eu_3S_4$  및 EuS의 특성 회절피크를 함께 나타내었다. 저온 산화분말에서는 순수한 Eu황화물이 생성되지 않았으며  $U_3O_8$  분말의 황화반응을 한 결과(Fig. 4)와 거의 동일한 회절피크를 보였다.

저온 산화분말인  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$ 을 4% $H_2$ -Ar중 700°C에서 환원하여 얻은  $(U_{0.91}Eu_{0.09})O_2$  분말을 450 및 600°C에서 10시간동안 황화반응을 하였다. 반응생성물의 X-선 회절분석결과를 Fig. 8에  $Eu_3S_4$  및 EuS의 특성 회절피크와 함께 나타내었다. 고용성분인 Eu의 황화물이 생성되지 않음을 알 수 있었으며  $(U_{0.91}Eu_{0.09})O_2$

는  $UO_2$ 와 동일한 황화물(Fig. 3)이 생성됨을 알 수 있었다.

### 3.5. 고온 산화 상분리 생성물

고온 산화열처리에 의해 생성된 Eu 농도가 높은 상의 황화반응에 의한 Eu황화물의 생성을 알아보기 위해서 고온에서 황화반응을 수행하였다.  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 와  $U_3O_8$  혼합상을 600°C 및 800°C에서 10시간동안 황화반응을 하여 생성된 화합물의 X-선 회절분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. Eu 농도가 높음에도 불구하고  $(U_{0.68}$

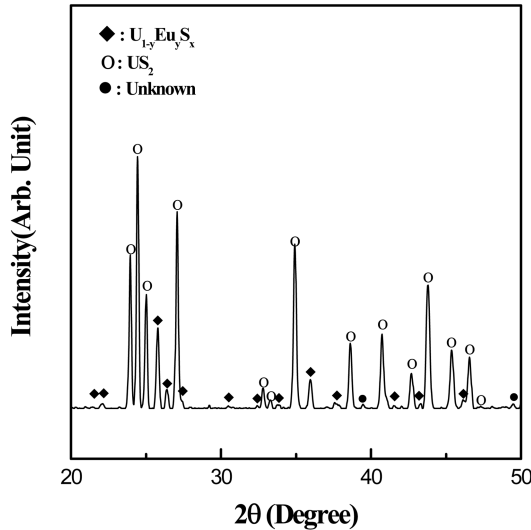
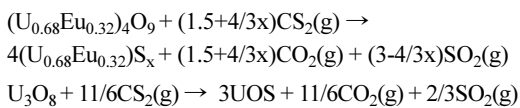


Fig. 10. XRD patterns for reaction products by sulfurization of  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$  at  $800^\circ C$ .

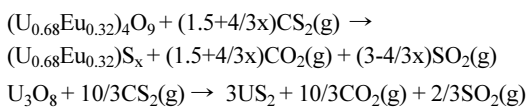
$(U_{0.32}Eu_{0.68})_4O_9$ 와  $U_3O_8$  혼합상에서도 순수한 Eu황화물이 생성되지 않았으나,  $600^\circ C$ 에서  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$  상이 소멸되고 다른 특성 회절피크가 생성되었다. 이러한 특성 회절피크를 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard)의 분말데이터파일로 확인하면 JCPDS 26-0641과 거의 일치하였다. JCPDS 26-0641의 화합물은 사방정 구조의  $U_2EuS_5$  ( $(U_{0.67}Eu_{0.33})S_{1.67}$ )로 본 연구에 사용된  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 의 U 및 Eu와 거의 같은 조성을 가졌다.

$(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 와  $U_3O_8$ 의 혼합상은 고온에서 아래와 같이 황화반응이 일어나는 것으로 여겨진다.

①  $600^\circ C$ 에서는



②  $800^\circ C$ 에서는



Eu 고용  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$  분말을  $800^\circ C$ 에서 10시간동안 황화반응을 시켜 생성된 화합물의 X-선 회절도형을 Fig. 10에 나타내었다. 이들 분말에서도 순수한 Eu황화

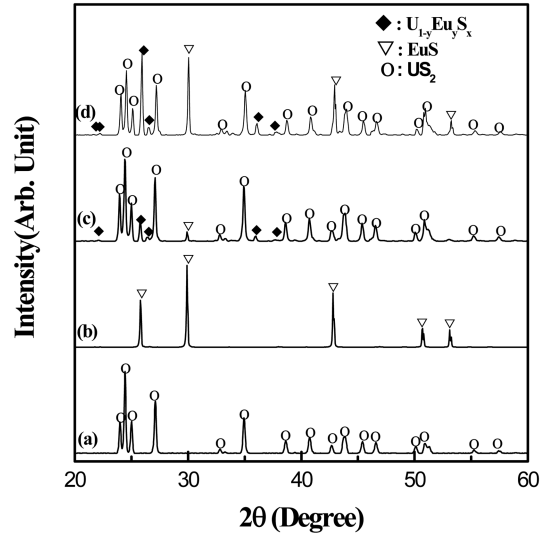
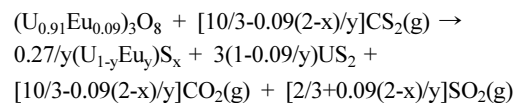


Fig. 11. XRD patterns for reaction products by sulfurization of  $UO_2$  and  $Eu_2O_3$ : (a)  $UO_2$ , (b)  $Eu_2O_3$ , (c)  $U/Eu = 91/9$ , (d)  $U/Eu = 67/33$ .

물은 생성되지 않았다.

$(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$  분말은  $600^\circ C$ 에서는  $U_3O_8$ 과 동일한 황화반응 거동을 보였지만,  $800^\circ C$ 에서는 황화반응 생성물이  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 와  $U_3O_8$  혼합상의 황화반응 생성물과 동일한 특성 회절피크를 보였다.  $(U_{0.91}Eu_{0.09})_3O_8$ 이  $1150^\circ C$  이상의 고온에서 산화반응에 의해서 Eu 농도가 높은 우라늄산화물이 생성되듯이  $800^\circ C$ 의 고온 황화반응에 의해서도 Eu 농도가 높은 우라늄황화물이 생성됨을 알 수 있다.

따라서 Eu 고용  $U_3O_8$ 은  $800^\circ C$ 에서 아래와 같은 황화반응이 일어나는 것으로 여겨진다.



이와 같은 고온 황화반응에서의  $(U_{1-y}Eu_y)_3S_x$ 은  $UO_2$ 와  $Eu_2O_3$  혼합분말을 사용하여  $800^\circ C$ 에서 황화반응을 시킬 경우에도 생성되었다(Fig. 11). 이들 황화반응 생성물은  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 와  $U_3O_8$  혼합상의 생성물과 동일한 X-선 회절피크를 가졌다.

$(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 와  $UO_2$ 의 혼합상은  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 와  $U_3O_8$ 의 혼합상을 4% $H_2$ -Ar중  $700^\circ C$ 에서 환원반응에 의해서 얻었으며 이에 대해 저온에서 황화반응을 수행

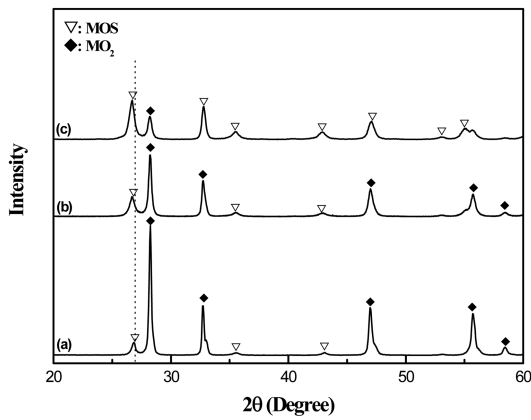
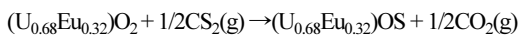


Fig. 12. XRD patterns for reaction products from  $(U_{0.68}Eu_{0.32})O_2$  and  $UO_2$  with sulfurization temperature: (a) 450°C, (b) 500°C, and (c) 550°C.

하였다. 황화반응은 450-550°C에서 10시간동안 수행하였으며 반응생성물의 X선 회절분석결과를 Fig. 12에 나타내었다.

$(U_{0.68}Eu_{0.32})O_2$ 와  $UO_2$ 의 혼합상은 회절피크가 겹쳐서  $MO_2$ 로 표시하였다.  $UO_2$  및  $(U_{0.91}Eu_{0.09})O_2$  분말에서는 450°C에서는 UOS가 생성되지 않았으나 고온 산화후 환원분말에서는 순수한  $UO_2$  분말에서 생성된 UOS의  $2\theta = 26.7^\circ$ 보다  $0.15^\circ$ 가 오른쪽으로 이동되어 회절피크가 생성됨을 알 수 있었다. 또한 500°C에서는 동일한 회절피크의 강도가 커지는데 이는  $UO_2$ 로부터 UOS의 생성에 의한 것으로 여겨진다. 따라서 450°C에서는 생성되는 UOS 회절피크(MOS로 표시)는 아래와 같이  $(U_{0.68}Eu_{0.32})O_2$ 만이 황화반응을 하여  $(U_{0.68}Eu_{0.32})OS$  상으로 전환되는 것으로 여겨진다.



자성분리를 위해서 분리하는 물질사이의 자화율 차이가 커야 분리효율을 높일 수 있다.  $(U_{1-y}RE_y)S_x$  및  $(U_{1-y}RE_y)OS$  자화율에 대한 자료가 없기 때문에 적용성에 대해 판단이 어렵다. Y, Hinatsu와 T. Fujino의 연구<sup>10)</sup>에 의하면  $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ 는  $UO_2$ 보다 자화율이 높으며 Nd 농도가 증가함에 높아짐을 보였다. 따라서  $(U_{1-y}Eu_y)S_x$  및  $(U_{1-y}Eu_y)OS$ 의 자화율은  $US_2$  ( $1.04 \times 10^{-9} m^3/kg$ ) 및 UOS ( $12.26 \times 10^{-9} m^3/kg$ )<sup>12)</sup>의 자화율 보다 높을 것으로 추정된다. 또한 UOS의 자화율이  $UO_2$  ( $8.74 \times 10^{-9} m^3/kg$ ) 보다 높기 때문에  $(U_{1-y}Eu_y)OS$ 의 자화율이  $UO_2$ 의 자화

율 보다 높을 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

유로퓸과 우라늄 산화물의 혼합상은 450°C에서 선택적 황화반응에 의해 황화물로는  $Eu_3S_4$ 만 생성되었다. 이는 Eu 고용 우라늄산화물에서 산화 또는 산화 후에 환원 처리에 의해서  $Eu_2O_3$  및  $U_3O_8$  또  $UO_2$ 로 완전히 상분리가 되었을 경우에만 가능하다. 그러나, Eu 고용 우라늄산화물의 저온산화에 의해서 상분리가 일어나지 않았으며 고온 산화열처리에 의해서도 Eu 농도가 높은  $(U,Eu)_4O_9$ 와  $U_3O_8$ 의 혼합상이 생성된다. 본 연구의 실험범위내에서 Eu 고용 우라늄산화물 및 고온 산화열처리 상분리 생성물에서는 황화반응에 의해서한 순수한 Eu황화물로 상분리가 전혀 일어나지 않았다. 저온 산화분말 및 저온 환원분말에서는 반응온도 600°C까지는 우라늄산화물과 동일한 황화반응 거동을 보였으며, 반응온도 800°C에서는 상분리가 일어나나 Eu 농도가 높은  $(U_{1-y}Eu_y)S_x$ 와  $US_2$ 의 혼합상이 생성되었다. 고온 산화열처리에 의해 생성된  $(U_{0.68}Eu_{0.32})_4O_9$ 과  $U_3O_8$ 의 혼합상은 황화반응 온도 600°C에서  $(U_{0.68}Eu_{0.32})S_x$ 와 UOS 상이, 온도 800°C에서는  $(U_{0.68}Eu_{0.32})S_x$ 와  $US_2$  상이 생성되었다.  $(U_{0.68}Eu_{0.32})O_2$ 과  $UO_2$ 의 혼합상의 경우에 반응온도 450°C에서 선택적 황화반응에 의해  $(U_{0.68}Eu_{0.32})O_2$ 는  $(U_{0.68}Eu_{0.32})OS$ 로 전환되고  $UO_2$ 는 반응하지 않았다.

#### 감사의 글

이 논문은 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력기술개발사업, No. 2012M2A8A5025696)

#### 참고문헌

1. AELC Rep., DUPIC-AC-GT-01, 1992: DUPIC Phase I Final Report.
2. PCT/CA96/00296(1996)
3. N. Sato and S. Sato, 2003: Selective Sulfurization of Uranium and Rare-Earth Oxides Using  $H_2S$  and  $CS_2$ , Korea-Japan Workshop on Nuclear Pyroprocessing, Seoul, Korea, Oct. 23-24.
4. C. Keller, et al., 1969: "Phasengleich-gewichte in den Systemen Uranoxid-Oxider der Seltene Erden (Ho, Er,

- Tm, Yb, Lu), J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, pp. 965-980.
5. C. Keller and A. Boroujerdi, 1972: Phasengleichgewichte in den Systemen  $UO_2$ - $UO_3$ - $NdO_{1.5}$  und  $NpO_{2+x}$ - $NdO_{1.5}$ , J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, pp. 1187-1193.
  6. U. Berndt, R. Tanamas, and C. Keller, 1976: The Ternary  $UO_2$ - $UO_3$ - $EuO_{1.5}$ (EuO) System and Investigation of Eu(II)-Actinide(IV)-Perovskites, J. Solid State Chem., **17**, pp. 113-120.
  7. I. B. De Alleluia, et al., 1981: Phase Relationship for the Ternary  $UO_2$ - $UO_3$ - $REO_{1.5}$ (RE=Pr, Nd, Dy) Systems, J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, pp. 1831-1834.
  8. J. A. Williams and C. M. Leslie, 1981: High Gradient Magnetic Separation in the Nuclear Fuel Cycle, IEEE Trans. Magn., MAG-17, pp. 2790-2994.
  9. K. Gotoo, S. Shinzo, and K. Naito, 1965: Study on  $U_4O_9$  - Part II. Magnetic Susceptibility of  $U_4O_9$ , J. Phys. Chem. Solids, **26**, pp. 1679-1684.
  10. Y. Hinatsu and T. Fujino, 1988: Magnetic Susceptibility of  $UO_2$ - $Nd_2O_3$  Solid Solutions, J. Solid State Chemistry, **73**, pp. 388-397.
  11. J. W. Lee, et al., 2012: Study on Thermodynamic Properties of Sulfidization for Uranium and Rare Earth Oxides, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **21**, pp. 66-74.
  12. G. Amoretti, et al., 1995: Neutron Spectroscopy and Anisotropy of the Magnetic Properties of UOS: Interpretation in a Crystal-Field and Molecular-Field Model, J. Magn. Magn. Mater., **139**, pp. 339-346.



李載園

- 홍익대학교 화학공학과 학사
- 충남대학교 고분자공학과 석사
- 충남대학교 고분자공학과 박사
- 현재 한국원자력연구원 책임연구원



朴根逸

- 전남대학교 화학공학과 학사
- 전남대학교 화학공학과 석사
- 한국과학기술원 공과대학원 화학공학과 박사
- 현재 한국원자력연구원 핵주기폐기물 처리연구부장



李正元

- 연세대학교 금속공학과 학사
- 연세대학교 금속공학과 석사
- 연세대학교 금속공학과 박사
- 현재 한국원자력연구원 책임연구원