

## 금속전환공정 시료 내 질산 불용성 물질의 용해 및 성분 분석

김민재, 이창헌, 지광용

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

apollo93@nate.com

### 1. 서론

LiCl/Li<sub>2</sub>O 용융염 매질에서 산화 우라늄의 전기환원 공정조건을 최적화하고 공정 간의 물질수지를 정확하게 평가하기 위하여 공정시료에 미량 함유되어 있는 핵분열생성물을 정밀, 정확하게 분석해야 한다. 사용후핵연료의 화학조성을 모사한 SimFuel, 그리고 Reduced Metal, Uranium Metal Ingot 및 Salt Ingot와 같은 공정시료에 미량 함유되어 있는 성분원소를 유도결합 플라즈마 원자방출분광법 (ICP-AES)으로 정량하기 위하여 HNO<sub>3</sub>과 HCl으로 용해하는 과정에서 일부 금속 산화물들이 잘 용해되지 않음을 확인하였다. 불용성 물질은 SimFuel 제조과정에서 첨가한 ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 및 RuO<sub>2</sub> 그리고 공정과정에서 생성된 Fe-Cr 및 Fe-Ni 혼합물이었다. 불용성 물질 용해에 적합한 용해조건을 조사한 결과 Microwave Digestion System을 이용한 가압 산분해법으로 HNO<sub>3</sub>과 HF의 혼합산으로 ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 및 Fe-Cr, Fe-Ni을 정량적으로 용해시킬 수 있었다. 이 조건에서 용해되지 않는 RuO<sub>2</sub>는 KOH를 용제로 사용하여 정량적으로 용해시킬 수 있었다.

### 2. 실험 및 토의

#### 2.1. Fe-Ni 및 Fe-Cr 용해

Reduced Metal과 Uranium Metal Ingot를 8 M HNO<sub>3</sub>으로 용해시키는 과정에서 검정색의 불용성 물질이 확인되었으며 XRD로 분석한 결과 Fe-Ni 및 Fe-Cr 혼합물이었다. 표 1에서와 같은 가압 산분해 조건에서 HNO<sub>3</sub>과 HCl의 혼합산 (1:2.5, v/v), 또는 HNO<sub>3</sub> 및 HF (5:1, v/v) 혼합산으로 용해시킬 수 있었다.

표 1. Microwave Digestion System을 이용한 질산 불용성 물질 용해조건

Metal Oxide	Mixed acid	Microwave Digestion
ZrO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub>	5 mL HNO <sub>3</sub> , 1 mL HF	250 w 5 min, 400 w 5 min, 600 w 5 min, 250 w 5 min

#### 2.2. ZrO<sub>2</sub> 및 MoO<sub>3</sub> 용해

SimFuel을 제조하기 위하여 첨가한 ZrO<sub>2</sub> 및 MoO<sub>3</sub>는 8 M HNO<sub>3</sub>에 용해되지 않았다. 표 1의 가압 산분해 조건에서 HNO<sub>3</sub>과 HF의 혼합산 (5:1, v/v)을 사용하여 정량적으로 용해시킬 수 있었다.

#### 2.3. RuO<sub>2</sub> 용해

ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 및 RuO<sub>2</sub>를 각각 10 mg씩 취하여 테프론 재질의 용해용기에 넣고 표 1의 가압 산분해 조건에서 용해시켰다. 5,000 rpm에서 약 10 분간 원심분리시켜 용해되지 않은 RuO<sub>2</sub>를 회수하여 Ni 도가니로 옮겼다. 약 200~500 mg의 KOH를 넣고 700 °C 이하에서 용융시켜 Ru 용해거동을 비교한 결과 표 2에서와 같이 91~95% 범위에서 RuO<sub>2</sub>가 용해됨을 확인할 수 있었다.

표 2. KOH 양에 따른 Ru의 회수율

Add KOH, mg	Add RuO <sub>2</sub> , mg	Found RuO <sub>2</sub> , mg	Recovery, %
200	15.0	14.0	93.3
300	13.3	12.6	94.7
400	14.3	13.2	92.3
500	11.1	10.1	91.0

2.4. ICP-AES에 의한 Ru 정량에 미치는 KOH의 영향

용융을 위하여 첨가한 KOH가 ICP-AES에 의한 Ru 정량에 미치는 영향을 조사하였다. 그림 1에서와 같이 K이 Ru의 정량에 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 따라서 용융을 위하여 사용한 양만큼의 KOH를 표준용액에 첨가하여 Ru을 정량할 필요가 있다.

2.5. Ru 용액의 안정도

KOH로 용융된 Ru 용융물을 묽은 HCl으로 용해시킨 다음 일정 시간이 지난 후에 침전물이 생성되는 것을 확인하였다. 10 mg의 RuO<sub>2</sub>를 300 mg의 KOH로 용융시킨 후 최종 용액의 HCl 농도가 0.5 M 이 되도록 하였다. 용액을 5 균으로 나누고 HCl의 농도를 0.5~5.5 M 범위에서 조절한 다음 일정 기간 방치하였다. 주사기 거르게 (0.45 μm)로 거르고 거른액에 함유되어 있는 Ru의 양을 조사한 결과 그림 2에서와 같이 약 4 M 이상의 HCl에서 Ru 용액이 안정함을 알 수 있었다.

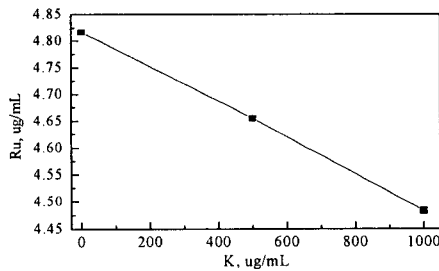


그림 1. Effect of K on the determination of Ru by ICP-AES. sample; 4 M HCl

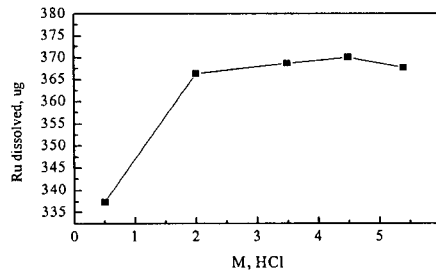


그림 2. Effect of HCl on the dissolution of Ru

3. 결론

금속회수공정 시료에 함유되어 있는 불용성 Fe-Cr, Fe-Ni, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, 및 RuO<sub>2</sub>의 용해조건을 확립하였다. 일반적으로 사용되는 진한 산을 이용한 용해방법으로는 ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, 및 RuO<sub>2</sub>를 정량적으로 용해시키기 어려웠다. Fe-Cr, Fe-Ni, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>는 HNO<sub>3</sub>과 HF의 혼합산 (5:1, v/v)을 사용하는 가압 산분해법으로 용해시킬 수 있었다. RuO<sub>2</sub>는 KOH를 이용한 용융법으로 용해시킬 수 있었으며 4 M 이상의 HCl 매질에서 안정하였다.

참고문헌

1. K. Gloe, P. Muhl and M. Knothe, "Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer technique., Hydrometallurgy, 25 (1990) 88-110.
2. C.H. Lee, M.Y. Suh, K.S. Choi, J.S. Kim, Y.J. Park and W.H. Kim, "Determination of Ru, Rh, Pd, Te, Mo and Zr in spent pressurized water reactor fuels by ion exchange and extraction chromatographic separations and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis, Analytica Chimica Acta 475 (2003) 171-179.