

## 탄산염 용액계에서 uranyl peroxy-carbonato 착물이온의 분광학적 특성

정동용, 서희승, 양한범, 이일희, 김광욱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045(덕진동 150-1)

[ndychung@kaeri.re.kr](mailto:ndychung@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

본 연구실에서는 고준위 폐기물 처분장 능력을 증대시킬 수 있고, 핵확산저항성과 친환경성을 동시에 증진시키는 알카리 탄산염 용액계를 이용하여 사용후핵연료로부터 우라늄만을 선택적으로 회수할 수 있는 공정 개발의 가능성을 연구하고 있다. 사용후핵연료 내 우라늄산화물은 우라늄 산화상태가 4가인  $UO_2$ 로 존재하며 탄산염 용액에 매우 낮은 용해도를 갖는다. 그러나 U의 산화수가 6가인 경우 보다 높은 용해도를 얻을 수 있다고 하였다. 앞서 연구를 통해 산화제로 과산화수소를 사용하는 경우 용해도와 용해속도를 획기적으로 증가시킬 수 있음을 확인한 바 있다.[1] 탄산염 용액에서 U(VI)는  $UO_2CO_3$ ,  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ ,  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  등의 착물이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이중  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 가 가장 안정되게 존재하는 착물이온이다. 탄산염 용액에 우라늄산화물 용해시 과산화수소는 U 4가를 6가로 산화시키면서 peroxy-carbonato 착물을 형성함으로써 용해도를 증가시킨다. 본 연구에서는 이에 대한 연구의 일환으로 우라닐 카보네이트 용액에 과산화수소 첨가시 용액의 분광학적 특성을 살펴보았다.

### 2. 실험 및 결과

우라늄 용액은 UNH(uranyl nitrate hexahydrate)를 물에 녹여 준비하였고 시약급의 탄산나트륨과 과산화수소를 사용하였다. 용액의 흡수스펙트럼을 측정하기 위해 HP8453 UV-vis 분광광도계를 사용하였으며 측정을 위해 표준 셀을 사용하였다.

탄산염 용액에서  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  착물이온이 주요 U(VI)의 화학종이다. 이 착물의 구조와 열역학적 특성들에 대해서는 지금까지 많은 연구가 진행되었다. NEA에서 제시된 formation constant는  $\log K^\circ(298^\circ K)=21.6 \pm 0.05$ 이고[2] 몰흡광도(molar absorptivity),  $\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$ 은 448nm에서 28 정도이다.

Fig. 1은 0.5M  $Na_2CO_3$  용액에서 우라늄농도가  $5 \times 10^{-4}M$  일 때  $H_2O_2$  농도에 따른 전형적인 spectrophotometric titration 결과를 나타낸 것이다.  $H_2O_2$ 가 없을 때는 448nm와 462nm등에서 peak를 나타내는 전형적인  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  착물이온 흡수스펙트럼을 나타냈지만  $H_2O_2$  농도가 증가함에 따라 흡수스펙트럼에서 매우 큰 변화를 보이고 있다.  $Na_2CO_3$  농도를 0.05M ~1.0M 일 때 도 스펙트럼 변화는 거의 나타나지 않았다.  $H_2O_2$  농도가 증가함에 따라 총 흡수도는 크게 증가하고  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 의 흡수스펙트럼 특성은 금방 사라지며  $[H_2O_2][UO_2^{2+}]$  비가 증가함에 따라 스펙트럼은 넓어지고 300~650 nm범위에서 거의 특색 없는 최대치 형태로 나타났다.  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  착물이온에  $H_2O_2$  첨가는 용액의 speciation도 변화시킨다. 우라늄의 탄산염 용액은 bright yellow색이나  $H_2O_2$ 를 첨가함에 따라 orange-red 색으로 변화한다. 이는  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 와  $H_2O_2$  간에 반응이 일어남을 뜻하는 것이다. 이때 speciation은 용액의 pH, 탄산염, peroxide, 우라늄 농도 등의 실험변수에 따라 크게 달라진다. U(VI) 농도가 높은 경우 다핵종 U(VI) 착물의 생성을 가져오기도 한다. 일반적으로 다소 낮은 U(VI)농도에서 우라늄 탄산염 착물인  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  이온에 과산화수소 첨가 시 아래의 반응이 일어나 uranyl peroxy-carbonato 착물이 된다.



Fig. 2는  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 와  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  착물이온의 스펙트럼 특징을 비교한 것이다.

Peroxo-carbonato species의 흡수광도는  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  보다 매우 높아 340nm 최대 흡수도에서  $1082 M^{-1}cm^{-1}$ 의 값을 나타냈다.  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  착물이온은 Charge transfer complex로 전형적으로 매우 넓고 뚜렷하지 않은 매우 높은 흡수광도에 의해 특징지어진다. 부가적으로 높은 대칭분자 (symmetric molecule)들은 일반적으로 비대칭(asymmetric)분자와 비교하여 낮은 흡수광도 값을 갖는데,  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  착물이온은  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  이온보다 덜 대칭적이다. 그러므로  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$ 의 흡수광도는 더 높게 나타난다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1]. D.Y. Chung et al., Abstracts of Proceedings of the Korean Radioactive Waste Society, vol. 6(1), p238.
- [2] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., Chemical Thermodynamics of Uranium, NEA-OECD, Eds., North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, (1992).

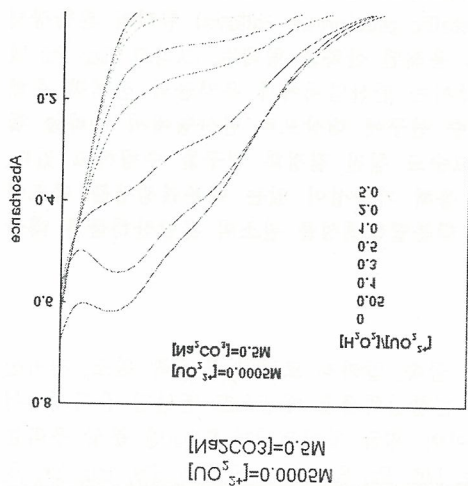


Fig. 1. 과산화수소 농도에 따른 흡수스펙트럼.

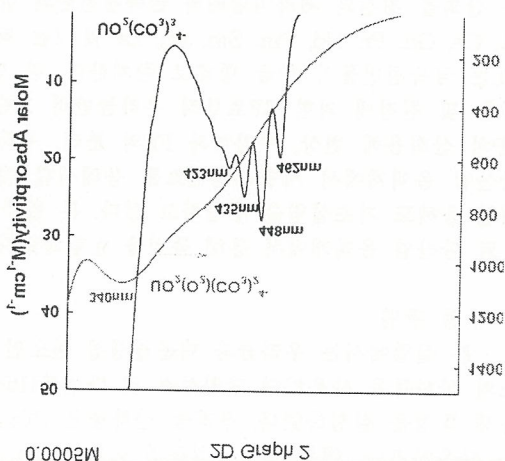


Fig. 2. 두 착물의 흡수광도 곡선.