

## 탄산염계에서 메탈산화물 존재시 uranyl peroxo-carbonato 착물의 안정도

정동용, 최은경, 양한범, 이일희, 김광옥  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045  
[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 COL(Carbonate-based Oxidative Leaching)공정을 개발하고 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 있다. 산화제로 과산화수소를 사용하는 경우 우라늄산화물은 uranyl peroxo-carbonato 착물로 용해되며 용해도와 용해속도를 획기적으로 증가시킬 수 있다. 그러나 탄산염 용액에서 이 착물은 용액 조건에 따라 시간 경과에 따라 침전물이 생기는 것을 확인하였다. 이와 같은 침전물의 존재는 후속 공정에서 용해된 우라늄을 다시 회수할 때 우라늄의 회수율 등에 많은 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 탄산염 용액에서 우라늄이 과산화수소에 의해 산화용해되는 경우 생성되는 uranyl peroxo-carbonato 착물의 분광학적 특성을 살펴보고, 용액중 메탈이온이나 메탈산화물이 존재하는 경우 이 착물의 안정도를 분광학적 특성을 통해 살펴보았다.

### 2. 실험 및 결과

실험을 위해 U과 FP로서 선정된 기타 원소등 16개 원소들을 포함한 표 1과 같은 조성을 갖는 모의 사용후핵연료 SIMFUEL을 제조하였다. 이때 각 원소비는 농축도 3.2%, 연소도 32,000 MWd/tU를 기준으로 고려한 것이다. 제조 방법을 그림 1에 나타내었다. 우라늄산화물( $UO_{2.18}$ )과 선정된 각 핵분열생성물 산화물 분말들을 조성에 맞게 혼합한 후 건식으로 attrition 밀링을 하여 균질한 혼합분말을 얻은 후에 이를 100 MPa로 성형하였고, 성형체를 1700°C에서 6시간 동안 4% $H_2$ -Ar분위기에서 소결하였다. 소결체를 막자사발로 분쇄하여 분말화를 하였으며, 산화분말은 500°C에서 5시간 동안 공기분위기에서 제조하였으며, 환원분말은 산화분말을 700°C에서 5시간동안 4% $H_2$ -Ar 분위기에서 제조하였다. 산화분말은  $U_3O_8$  형태의 우라늄산화물로 XRD 결과 monoclinic 구조를 가지며, 환원분말은  $UO_2$ 의 우라늄산화물로 cubic 구조를 가진다. 이때 기타 FP 원소들은 우라늄에 비해 매우 적은 양으로 우라늄 산화물에 일부가 고형화되어 있을 것으로 추정된다. 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.

일반적으로 탄산염 용액계에서 산화제로 과산화수소를 사용하는 경우 아래와 같은 반응에 의해 uranyl peroxo-carbonato complex 형태로 용해된다.

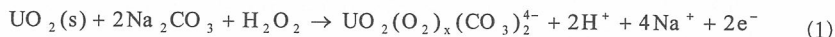


그림 2는  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 와  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  착물이온의 스펙트럼 특징을 비교한 것이다. 탄산염 용액에서 우라닐 이온은  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  착물이온 형태로 주로 존재한다. 이 착물의 몰흡광도(molar absorptivity),  $\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$ 은 448nm에서 28 정도이다. Uranyl peroxo-carbonato complex,  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$ 의 몰흡광도는  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 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 몰흡광도에 의해 특징지어진다.

그림 3은  $[Na_2CO_3]=0.5M$ ,  $[UO_2^{2+}]=5 \times 10^{-4}M$ ,  $[H_2O_2]=2.5 \times 10^{-3}M$ 일 때 시간에 따른 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 13일이 경과할때까지 uranyl peroxo-carbonato 착물의 스펙트럼 형태가 유지되고 있음을 보여주고 있는 것으로 보아 착물의 안정도가 잘 유지되고 있는 것으로 볼 수 있다. 그러나 그림 4에서 보는 바와 같이 SIMFUEL2와 같은 U이 포함되지 않은 금속산화물이 용액에 존재하는 경우에는 uranyl peroxo-carbonato 착물의 스펙트럼 특성이 시간에 따라 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 금속산화물의 존재에 의해  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  착물이온에서 산소 분자가 떨어져  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  착물이온으로 되는 것이다.

3. 결론

탄산염 용액에서 Uranium oxide는 과산화수소에 의해 uranyl peroxy-carbonato 착물,  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{-4}$  로 용해되며 빠른 용해속도와 높은 용해도를 보인다. 그러나 용액중 금속산화물의 존재 시  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{-4}$ 은 uranyl tricarbonato,  $UO_2(CO_3)_3^{-4}$  착물로 분해가 일어났다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

참고문헌

- [1]. 정동용 등, 한국방사성폐기물학회 추계학술대회 논문요약집, 238 (2008).
- [2]. 김광욱, 정동용 등, *Nucl. Technol.*, 166, 170 (2009).
- [3]. S.M. Peper, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 8188 (2004).

표 1. SIMFUEL 분말 구성 원소 및 조성

원소 (Elements)	구성원소 산화물형태 (Oxides)	SIMFUEL1 (without U) 산화분말	SIMFUEL2 (without U) 분말분말	SIMFUEL3 (with U) 산화분말	SIMFUEL4 (with U) 원형분말
U	UO <sub>2</sub>			96.33%	96.33%
Ga	CaGa	31.03%	31.03%		
Gd	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42%	0.42%		
Lk	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.75%	3.75%		
Md	Md <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.35%	12.35%		
Pt	PtO <sub>2</sub>	3.45%	3.45%		
Sm	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.58%	2.58%		
Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48%	0.48%	3.67%	3.67%
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.41%	1.41%		
Mo	MoO <sub>2</sub>	12.86%	12.86%		
Pd	PdO	4.41%	4.41%		
Ru	MoO <sub>2</sub>	6.56%	6.56%		
Zr	ZrO <sub>2</sub>	11.15%	11.15%		
Ba	BaO	5.75%	5.75%		
Sr	SrO	2.37%	2.37%		
Te	TeO <sub>2</sub>	1.41%	1.41%		
		100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

총과량속도 3.7%, 연소도 3300MWh, 연료기간 10년 기준  
 \*Cs, Ra : 휘발성 원소라 simfuel 원소로 포함할 수 없음.  
 Calculated by ORIGEN Code

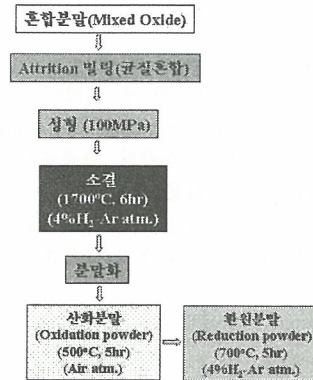


그림 1. SIMFUEL 제조 방법

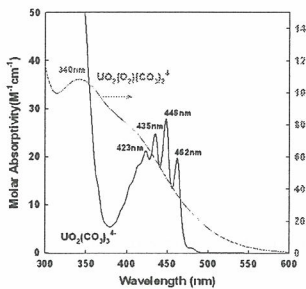


그림 2. 몰흡광도 곡선

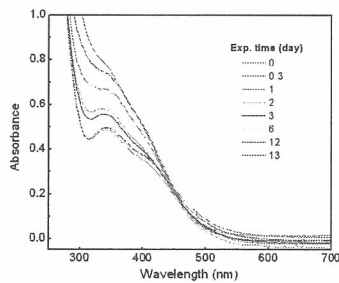


그림 3. 용액중 peroxocarbonato 착물의 스펙트럼 변화

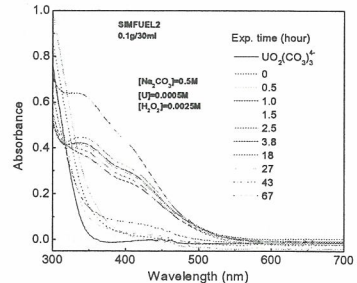


그림 4. 금속산화물 첨가에 따른 스펙트럼 변화