

## 알칼리 탄산염 용액에서 우라늄 침전 및 여과 특성

양한범, 이일희, 임재관, 정동용, 김광욱  
 한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045  
 nhbyang@kaeri.re.kr

### 1. 서론

최근에 사용후핵연료 (SF)를 대상으로 한 U의 용해 시 기존의 산 매질에서의 U 용해 대신에 알칼리 탄산염 용액에서 U의 산화 침출방법을 사용할 경우 조업 안전성 및 경제성을 향상시키고, 2차 폐기물 발생량을 감소시킬 수 있는 대안으로 관심이 증대되고 있다 [1]. SF로부터 TRU 원소를 제외한 U만을 회수하기 위한 즉, 고농도 알칼리 탄산염-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액 계에서 U의 산화 침출 및 침전에 의한 U만의 회수 COL 공정 (COL: Carbonated based Oxidative Leaching process)이 제안되었으며[1], 이는 알칼리 탄산염 용액 계에서 비산성 상은 산화용해 침출 및 침전기술을 사용하여 SF로부터 Mo, Te 등 몇 가지 원소를 제외하고 TRU를 포함한 대부분의 FP 핵종은 불용해 또는 가수분해 침전되어 잔사물로 남기고, U만을 선택적으로 용해 침출시켜 용해된 U 용액으로부터 U만을 고순도로 침전 회수할 수 있는 기술을 바탕으로 하며, SF의 탄산염 용해침출 공정-처분 저해핵종 침전제거 공정-탈탄산 산성화에 의한 U 고순도 침전공정-사용염의 재순환 공정 등 4개의 단위공정으로 구성되어 있다. 특징으로는 SF부터 U만의 침전분리 회수로 핵확산 저항성이 보다 강화되었으며, 또한 공정에 사용되는 탄산염은 모두 2차 폐기물로 폐기하지 않고 모두 재순환 시켜 폐기물의 발생량을 대폭 저감화 하는 친환경성이 보다 강화된 새로운 개념의 SF 관리 방안이라는 점이다. 본 연구에서는 U의 침전 회수 기술 확보를 위한 연구로서 우선 알칼리 탄산염 용액으로부터 U 침전물의 구조, 형상 등의 특성 규명과 여과특성에 대해 고찰하였다.

### 2. 실험방법

U 침전실험은 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에 UO<sub>2</sub>를 용해액을 사용하여 실험조건에 의한 우라늄 침전을 시킨 후 상등액의 U 농도를 분석하여 침전율을 계산하였다. 침전물 입자크기 분포도는

Microtrac사의 습식 입도분석기로 분석하였다. U 침전물의 XRD 분석은 X-ray diffractometer (Rigaku)로 측정하였다. U 침전물의 여과 특성 실험은 유리 여과장치와 압력-진공 펌프 (Gast)를 연결하고, 중간에 액체 트랩용 250 mL 삼각플라스크를 설치하여 제작한 장치를 사용하여 실험하였다. 전기오븐은 대흥과학 (모델: DCF-150L), pH 측정기는 Orion (모델: EA 940), 모든 실험은 Milli-Q plus로 제조한 18MΩ의 2차 증류수를 사용하였다. U 침전물의 여과 특성 실험은 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에 UO<sub>2</sub>를 용해한 용액을 시발물질로 하여 동일한 조건에서 만든 U 침전물을 사용하여 다음 기기 항목에서 기술한 여과측정장치와 여과필터 (Membrane filter, Whatman cellulose nitrate membrane filters, 0.2 μm, Ø 47mm)를 사용하여 수행하였다. 이때 여과압력은 (ΔP) -34 kPa (-255 mmHg)이고, 여과 면적은 9.6 x 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>인 그리고 침전물 생성온도는 상온 (25±1°C)인 조건에서 150 mL의 U 침전 용액의 여과 시간을 측정하였다. 여과 종료 후 여과된 여과물 (cake)을 여과장치로부터 분리하여 전기오븐에 넣고, 100°C에서 10시간 동안 건조시킨 후 건조 cake의 무게를 측정하였다. U의 농도 분석은 U이 함유된 실험용액의 일정량을 취하여 발색제 Arsenazo III를 사용하여 비색분석법으로 분석하였다. U 침전물의 건조는 실험조건에 맞추어 상온 (25±1°C)인 조건에서 자연건조하거나 또는 전기오븐에 넣고 90°C에서 4시간 동안 건조시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 우라늄 침전조건

우라늄 침전은 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액에 UO<sub>2</sub>를 용해시켜 만든 U 용액 (5 g/L)을 대상으로 질산용액을 첨가하여 U 용액을 탈탄산 산성화에 의한 U 침전 조건은 다음과 같다.

U 용액의 탈탄산 산성화 과정에서 pH 조건에 따른 U의 침전율은 85.5% (pH=6), 96.7% (pH=5), 99.9% (pH=3.5) 이고, 침전시간이 20분, 40분, 60

분 및 240분일 때 각각 86.8%, 98.3%, 99.8% 및 99.9%의 U 침전율을 얻었다. 침전온도 조건에서는 온도가 증가할수록 U 침전율이 감소되어, 25°C에서 99.9% 이던 U 침전율이 60°C에서는 97.2%까지 감소하였다.  $UO_4 \cdot 4H_2O$  분말 첨가 실험에서는 seed로 첨가되는  $UO_4 \cdot 4H_2O$  분말양이 용액 100 mL당 50 mg 및 100 mg으로 증가할수록 침전속도는 증가되었으나, 침전시간 4시간 경과후 동일한 99.9%의 U 침전율을 얻었다.

### 3.2 U 침전물 특성

$UO_2$ 를 0.5 M  $Na_2CO_3$  - 1.0M  $H_2O_2$  용액 계에서 용해시켜 만든 U 용액 (5 g/L)에  $HNO_3$  용액을 첨가하여 산성화시키면 U 용액의 pH가 낮아지면서 U 침전양이 증가하며 pH 3.5일 때 U 침전량은 최대값이 되고, 상등액 중 U 농도는 최저값이 되었다. U 침전반응을 보면 U 용액의 uranyl peroxocarbonato 착물이  $HNO_3$  용액으로 탈탄산 산성화되면서 우라닐 착이온의 carbonate 화학종은  $CO_2$  기체로 방출되고 U은  $UO_4 \cdot 4H_2O$ 로 침전된다. U 침전물의 SEM과 XRD를 측정하여 U 침전물이  $UO_4 \cdot 4H_2O$  이며, 모양은 부정형임을 확인하였다. XRD 측정결과, U 침전물을 25°C에서 건조시키면  $UO_4 \cdot 4H_2O$  이며, 90°C에서 건조시키면  $UO_4 \cdot 2H_2O$ 로 분석되었다. 그리고 pH 3.5에서 생성시킨 U 침전물의 입자분포도를 측정한 결과 U 침전물 입자크기는  $<1\mu m$ 로 분석되었다.

### 3.3 우라늄 침전물의 여과특성

본 연구에서는 여과특성을 나타내는 속도식중 Ruth의 여과속도식을 적용하였다 [2,3]. 여과속도식의 여과 정압계수  $K$ 는  $t/V$  대  $V$ 를 도시하여 구한 기울기로부터  $1/K$  값을 결정하였으며, 여과속도식의 평균 여과 비저항( $\alpha$ )은 여과 정압계수, 여과액 점도, 여과 cake 단위 건조무게와 최종 여액의 부피 비 등을 이용하여 계산하였다. 본 연구에서는 여액의 양, 점도 및 침전물의 농도가 침전물의 생성조건에 따라 크게 변화하지 않아  $\alpha$  값이 여과특성을 결정할 수 있을 것으로 판단하였다. U 침전물에 대한 정압 여과계수는  $\square=1.69 \times 10^{-6} m^2/sec$ 이며, 평균 여과 비저항 값( $\alpha$ )은  $3.89 \times 10^{12} m/Kg$ 로 측정되었다. U 침전물에 대한  $\alpha$  값은 여과성이 보통을 나타내는  $10^{11} m/Kg \sim 10^{13} m/Kg$

에 해당되므로[3], U 침전물( $UO_4$ )의 여과성은 보통인 것으로 분석되었다.

## 4. 결론

0.5 M  $Na_2CO_3$  - 1 M  $H_2O_2$  용액 계에서 질산용액으로 탈탄산 산성화 U 침전법으로 99.9%의 U 을 회수할 수 있었다. SEM, XRD 및 입자크기 분석기로 U 침전물을 측정한 결과 비정형의 uranium peroxide ( $UO_4 \cdot 4H_2O$ )로 규명되었으며, 침전물의 입자크기 0.1  $\mu m$  이하였다. 또한 U 침전물의 여과성 난이도 평가는 진공 정압여과 방식으로 Ruth 식의 평균 여과 비저항( $\alpha$ ) 값을 측정한 결과  $3.89 \times 10^{12} m/Kg$ 로서 U 침전물 ( $UO_4 \cdot 4H_2O$ )의 여과성 난이도는 보통수준이었다.

## 5. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

## 6. 참고문헌

- [1] K.W. Kim, D.Y. Chung, H.B. Yang, J.K. Lim, E.H. Lee, K.C. Song, and K.S. Song, Nucl. Technol., Vol.166, 170-179, 2009.
- [2] B. F. Ruth, Ind. Eng. Chem., Vol.38, No.6, 564-571, 1946.
- [3] Y. Kondo, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol.191, No.1, 115- 128, 1995.