

## Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액계에서 (U,Gd)O<sub>x</sub> 용해 특성

정동용, 최은경, 이재원, 양한범, 이일희, 박근일, 김광욱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

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

### 1. 서론

본 연구실에서는 탄산염 매질에서의 사용후핵연료(SF) 용해 및 침전 기술만을 사용하여, 고준위 폐기물 처분장 능을 증대시킬 수 있고, 핵확산 저항성과 친환경성을 동시에 증진시키는 알카리 탄산염 용액계를 이용하여 사용후핵연료로부터 우라늄만을 선택적으로 회수할 수 있는 COL (Carbonate-based Oxidative Leaching) 공정을 개발하고 있다.

한전원자력연료에서는 UO<sub>2</sub> 핵연료와 경수로에서 원자로 출력 조절을 위한 핵연료로 사용되는 U-Gd 산화물 핵연료를 생산하고 있다. U-Gd 산화물 핵연료를 생산하는 과정에서 기술기준을 만족시키지 못하는 U-Gd 산화물 scrap이 발생하고 있으나, 현재 이들을 재활용하기 위한 방안이 없어, 한전원자력연료는 이들을 효율적으로 처리하기 위한 기술이 필요하다. (U,Gd)O<sub>2</sub> scrap으로부터 우라늄만의 분리 및 재활용을 위해서는 탄산염 용액 계에서 (U,Gd)O<sub>2</sub> scrap의 용해 및 용해된 U를 UO<sub>4</sub>으로 침전 회수하는 기술, 그리고 또한 회수된 우라늄을 핵연료 소결체로 만들기 위한 기술 등이 필요하다. 본 기술 개발을 위해서 핵연료주기 기술개발 본부의 재순환핵연료 기술개발부, 건식재가공 연구팀과 함께 U 분리과 분말/소결체 제조 특성 평가 등, 관련 기술 개발 연구가 일부 수행된 바 있다.

탄산염 용액계에서 우라늄산화물의 용해는 산화제를 사용하여 우라늄 산화상태를 4가에서 6가로 산화시키면 용해가 잘 일어나는 것으로 알려져 있다. 앞서 연구 결과에서 우라늄 용해에 가장 효과가 좋고 추가 폐기물의 발생을 최소화하는 과산화수소를 산화제로 선정된 바 있다.[1]

본 연구에서는 (U,Gd)O<sub>2</sub>로부터 우라늄을 회수하기 위해 탄산염 용액에서 용해시킬 때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향을 살펴보고 아울러 Gd의 용해도를 구하였다.

### 2. 본론

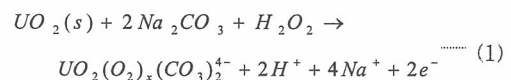
#### 2.1 실험

실험을 위해 사용되는 U-Gd 산화물은 재순환 핵연료 기술 개발부, 건식재가공 연구팀에서 제조한 것으로 Gd 함량이 4%인 (U,Gd)O<sub>2</sub> 형태의 산화물이었다. 시료의 XRD 분석결과는 환원분말은 UO<sub>2</sub>의 우라늄산화물로 cubic 구조를 가지는 것으로 나타났다. 이때 Gd 원소는 우라늄에 비해 적은 양으로 우라늄 산화물에 일부가 고정화되어 있을 것으로 추정된다.

실험은 일정 농도와 부피를 갖는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에 U-Gd 산화물을 정량하여 투입하였다. 투입 순간부터 시간에 따라 시료 채취하여 우라늄 농도를 분석하였다. 우라늄 농도는 비색방법을 사용하여 분석하였다. 용액중 과산화수소 농도는 Reflectoquant (Merck RQflex plus 10)를 사용하여 측정하였고, Gd의 농도는 ICP-AES로 측정하였다.

#### 2.2 결과

Fig. 1은 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+xM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액 70 ml에 (U,Gd)O<sub>2</sub> 분말 5.8 g을 넣고 시간에 따라 우라늄 농도와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 측정된 결과이다. 용해 시간 30분 이내에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 1.0 M에서 32.5 g/l, 2.0M에서 47 g/l에 도달하는 것을 볼 수 있다. 이때의 최대 가능 우라늄 농도는 약 80 g/l 이다. 일반적으로 탄산염 용액계에서 산화제로 과산화수소를 사용하는 경우 아래와 같은 반응에 의해 uranyl peroxo-carbonato complex 형태로 용해된다.[2]



따라서 (U,Gd)O<sub>2</sub>가 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 용해될 때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도는 우라늄 농도가 증가함에 따라 역으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 용해시 반응식 (1)에 따라 용해되는 데, 용액을 위한

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 더 이상 없는 경우 용해는 중지됨을 볼 수 있다. Fig. 1에서 더이상 감소하지 않는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 값은 Reflectoquant로 측정을 할 때 채취된 용액 내 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 높아 질산으로 회석을 할 때 용액 내 uranyl peroxocarbonato complex가 산에서 분해되면서 peroxide가 생성된다. 따라서 peroxy carbonato complex가 회석될 때 분해가 되어 생성되는 peroxide가 측정되는 값이다. 한편 Gd은 우라늄이 충분히 용해가 이루어졌다고 생각되는 약 1시간 경과후 용액에서 측정된 것이다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 1.0 M에서 147 ppm, 2.0 M에서 143 ppm으로 측정되었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따른 영향은 크지 않았다. 이 실험조건에서 Gd 모두가 용해 가능 농도는 약 3,300 ppm이다. 따라서 약 4%가 용해된 것이다.

Fig. 2에서 용해시 용액 내 pH와 온도의 변화를 나타낸 것이다. 용해가 급격하게 이루어질수록 온도도 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 식(1)에 의한 우라늄 용해와 더불어 과산화수소가 분해되는 발열반응에 의한 것이다. 용액의 pH는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 감소함에 따라 감소하다가 증가하는 것으로 나타났다.

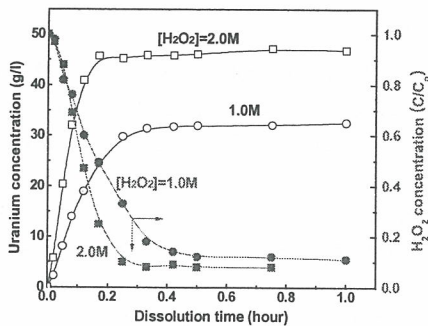


Fig. 1. Dissolution of Gd 4 wt% (U,Gd)O<sub>2</sub> in a 0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution

### 3. 결론

U-Gd 산화물은 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액계에 uranyl peroxocarbonato complex로 매우 잘 용해됨을 확인할 수 있었으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 우라늄의 용해는 증가한다. 4% Gd를 포함하는 (U,Gd)O<sub>2</sub>에서 과산화수소 농도가 1.0 M과 2.0 M 일때 Gd은 약 145 ppm 용해가 되는 것으로 나타났다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] 정동용 등, 한국방사성폐기물학회, 2008년 춘계학술발표회 논문요약집, pp238-239 (2008).
- [2] S.M. Peper, et al., Ind. Eng. Chem. Res., 43, 8188 (2004).

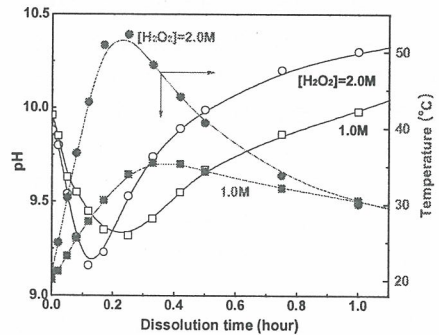


Fig. 2. Variation of pH and temperature during the dissolution of Gd 4% (U,Gd)O<sub>2</sub> in a 0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution