우라닐-과산화수소 용액계 조건에 따른 동적 UO_4 침전 거동 특성 변화

김광욱, 성새름, 현준택, 최은경, 정동용, 양한범, 이일희, 이근우
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
nkwkim@kaeri.re.kr

1. 서 론

우라늄 과산화 수화물인 $UO_4 \cdot xH_2O$는 사용후핵연료의 처분 시 물의 방사화 분해에 의해 생성되는 과산화물의 작용에 의해 생성되는 것으로 알려졌고, 이는 산성의 우라닐 이온 용액에 과량으로 과산화수소를 첨가하여 합성시킬 수 있다. UO_4의 용해도는 pH 1~3에서 10^{-3}~10^{-5} M 정도로 매우 낮아 [1,2], UO_4 침전 방법은 우라늄 원광이나 우라늄 산화물 폐기물에서 우라늄을 회수하는데 사용될 수 있으며, 최근에는 사용후핵연료로부터 우라늄을 선택적으로 회수할 수 있는 탄산염-과산화수소 용액계을 이용하는 COL 공정에서 $UO_2(O_2)_xCO_{3y}^{-z}$ 착물 형태로 용해된 우라늄을 회수하는데 사용되는 기술로 제안되기도 하였다.[3] 그러나 아직 UO_4는 침전물의 정확한 침전 거동 특성에 대한 연구는 거의 없고, 특히 침전 용액 조건에 따른 침전물 크기, 형태 등의 동적 변화에 대한 연구는 전무한 상태이다.

본 연구에서는 다양한 UO_4 침전 기구 규명과 용액 조건 변화에 따른 UO_4 동적 침전 특성을 조사하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 UO_4의 침전기구 규명과 동적 침전과정을 in-situ 방법으로 관찰하기 위하여 spectrophotometer 이용한 우라닐이온-과산화수소 용액의 325nm에서 흡광도의 측정과 0.1μm 이상을 측정할 수 있는 용액 순환형 입도 분석기 (Microtrac S3000)에 의한 입자 크기 변화를 동시에 측정하였고, 침전된 입자의 크기 및 성상을 평가하기 위하여 XRD 및 SEM을 사용하였다. 침전 수율을 평가하기 위해서는 침전 후 상등액 용액의 우라늄 농도를 Arsenazo III를 이용한 비색분석을 하였다. UO_4 침전물 거동 특성 변화를 보기 위한 용액의 조건으로 pH 1~4, 이온강도 0.1~1, 우라늄 농도 500~5,000 ppm, 및 과산화수소 농도 0.5~6 M로 변화시켜 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 토의

Fig.1과 Fig.2에는 우라늄 농도 500 ppm, pH 1, 이온강도 0.5 M, H_2O_2 1 M인 용액 조건에서 UO_4 침전이 일어나는 과정의 용액의 흡광도 변화와 입자 크기 분포 변화가 나타나 있다. 침전 과정이 진행되면서 흡광도 스펙트럼은 350 nm에서 피크를 보이며 전체적 높아지고, 30분 경과부터는 UV 영역에서 심한 흔들림이 있고 이후 점차 전체 스펙트럼은 낮아지는 것을 볼 수 있다. 한편 in-situ 입도 크기 변화에서는 30분부터 입자가 분포가 측정이 되면서, 시간에 따라 평균 입자크기가 증가하다 100분 이후에는 입자 크기 분포 변화가 없이 일정하여 짐을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 시간에 따른 일정한 파장에서 UO_4 침전 용액의 흡광도와 평균 입자크기 변화를 관찰하면 정확하게 UO_4 침전 특성이 설명될 수 있다. Fig.3은 Fig.1과 Fig.2의 결과를 이용하여 UO_4 침전이 일어나는 시간에 따라 325nm에서 측정되는 흡광도와 이때 용액에 생성되는 평균입자 크기가 변화가 나타나 있다. 흡광도 변화 결과로부터 UO_4 침전은 일정한 초기 유도시간 이후 핵 생성과

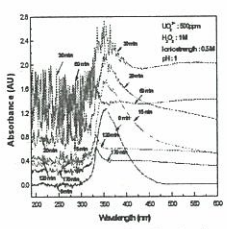

Fig. 1. UO_4 용액 흡광도

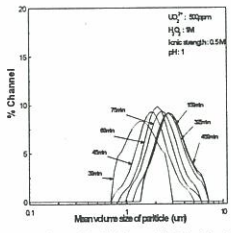

Fig. 2. UO_4 입도 분포

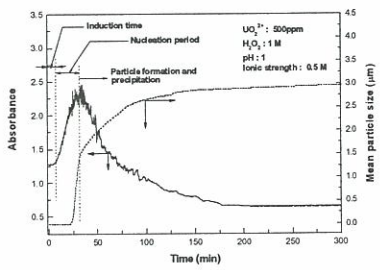

Fig. 3. UO_4 침전과정의 흡광도 및 입자크기 변화

핵 성장이 진행되면서 용액의 흡광도는 증가한다. 그러나 이 단계에서는 입자는 용액에 부유된 상태로 0.1μm 이상을 검출할 수 있는 입도 분석기에서는 검출이 되질 않을 만큼 매우 작은 상태이다. 그러나 입자가 더욱 성장하면서 침전물 입자로 침강되는 순간이 되면서 흡광도는 최고점에 이르고 이때부터 입자 분석기에 입자가 검출이 되고 이후 용액의 우라닐 이온이 모두 침전물로 가라앉으면서 용액의 흡광도는 크게 감소된다. 이러한 결과로부터 UO_4 침전 기구 및 침전속도 해석이 가능하다. Fig.4에는 Fig.3에서 50, 180, 250분에 생성된 침전물 SEM 결과가 나타나 있다. Fig.3의 입도 분석기에서 측정된 평균 입자 크기가 동일함을 볼 수 있고, 침전 시간이 진행됨에 따라 입자들의 aggregation이 진행됨을 볼 수 있다.

Fig. 4. Fig.3에서 시간에 따른 입자 SEM

Fig.5에는 pH 변화에 변화 시, UO_4 침전 과정 시간에 따른 용액의 흡광도 및 평균 입자크기 변화가 나타나 있다. pH가 낮아질수록 초기 침전 유도 시간이 길어지고 침전속도는 느려지며, 생성되는 침전물 입자 크기가 작아진다.

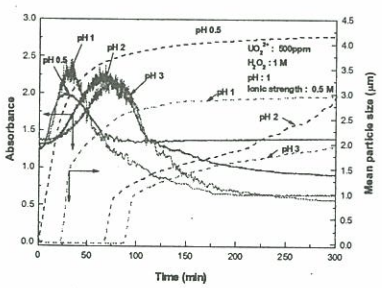

Fig. 5. pH에 따른 흡광도 및 입자크기 변화

Fig.6에는 용액의 이온강도 변화의 UO_4 침전 과정 시, 시간에 따른 용액의 흡광도 및 평균 입자크기 변화가 나타나 있다. 용액의 이온강도가 커질수록 초기 유도시간이 길어지며 일정시간 후 입자크기가 안정화되지 않고 시간에 따라 완만히 커지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 입자가 이온강도가 커질수록 aggregation이 과정이 진행되면서 점차 커지기 때문으로 입자의 morphology는 단일 입자들이 독립적으로 존재하지 않고 서로 결합된 형태임을 SEM에서 볼 수 있었다.

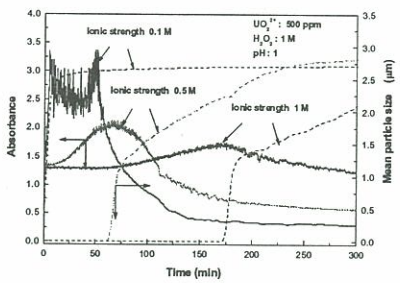

Fig. 6. 이온강도에 따른 흡광도 및 입자크기 변화

Fig.7에는 우라늄 농도에 변화 시, UO_4 침전 과정 시 시간에 따른 용액의 흡광도 및 평균 입자크기 변화가 나타나 있다. 우라늄 농도가 증가할수록 초기 유도시간이 매우 짧아지며 침전속도는 증가한다. 우라늄 농도가 500ppm이하에서는 침전 속도가 매우 느려지고, 입자크기는 1000ppm에서 최고치를 보이다 점차 줄어들고 고농도 우라늄 농도에서는 침전물 입자가 Fig.4와는 다르게 구형의 모양을 가졌다.

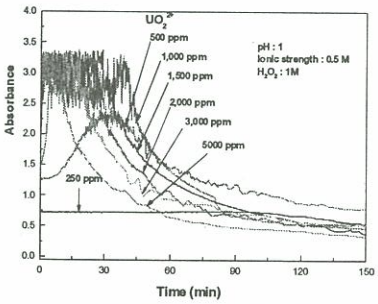

Fig. 7. 우라늄농도에 따른 흡광도

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고문헌

[1] K.-A. H. Kutatko, K.B. Helean, A. N. Navrotsky, P.C. Burns, Science, **302** 1191-1193 (2003).

[2] G. Sattonnay, C. Ardois, C. Corbel, J.F. Lucchini, M.-F. Barthe, F. Garrido, D. Gosset,,J.Nucl.Mat., **288**, 11-19 (2001).

[3] K. W. Kim, D. Y. Chung, H. B. Yang, J. K. Lim, E. H. Lee, K. C. Song and K. S. Song, Nucl. Tech., **166**, 170-179 (2009).