

고품위우라늄 혼합물의 과산화수소 침전 특성

이일희, 임재관, 성새름, 최은경, 현준택, 이근영, 양한범, 정동용, 김광욱
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
nehlee@kaeri.re.kr

1. 서론

우라늄 혼합물로부터 U의 회수는 우라늄 혼합물의 효과적인 용해가 관건으로, U의 선택적 용해나 U/불순물을 함께 용해하는 일괄용해로 구별된다. 선택적 용해는 U과 공용해되는 불순물이 비교적 적으나 U의 용해량 또한 적은 반면에 일괄용해의 경우 U의 용해량은 비교적 많으나 불순물의 상당량이 U과 공용해 되는 단점이 있다. 본 연구는 고품위우라늄 혼합물부터 높은 수율로 많은 양의 U을 회수/제거하기 위하여 상온에서 질산으로 일괄 용해한 후 과산화수소 첨가에 따른 불순물의 침전특성 및 불순물과 우라늄의 공침전 거동을 고찰한다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1 과산화수소 침전 모액 제조

고품위우라늄 혼합물을 각각 U과 Al, B, Ca, Cd, Fe, Gd, Mo, Ni, Si 등의 10성분 산화물계와 기타 Al-metal, Ca(OH)₂, FeO(OH), SiC 등의 4성분 비산화물 계로 구분하여 수행하였다. 과산화수소 침전모액은 고품위우라늄 혼합물을 구성하는 각 원소를 1M HNO₃ 용액 100 mL에서 1시간 동안 용해한 후 원심분리기를 이용하여 고-액 분리한 여액으로 준비하였다. 이때 우라늄 (UO₂)의 경우 상온, 1M 질산 및 1시간 용해조건에서 거의 용해되지 않아, UO₂ 분말 대신 시약급의 UNH를 첨가하였으며, 이의 농도는 다음과 같다.

10성분 산화물 계, [mg/L]									
Al	B	Ca	Cd	Fe	Gd	Mo	Ni	Si	U*
12	275	653	854	<3	779	469	<1	8	19,310

* UNH 사용

4성분 비산화물 계, [mg/L]			
Al-metal	Ca(OH) ₂	FeO(OH)	SiC
88	539	<1	<1

2.1.2 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 25±1℃에서 수행하였으며, 미리 제조한 침전모액을 각각의 실험 조건에 맞추어 온도, 교반속도 및 시간조절이 가능한 다중 교반기를 이용하여 400 rpm에서 1시간 동안 침전시켜 완전히 평형이 이루어지도록 하였다. 그런 후 이를 원심분리기로 고-액 분리하여 상등액에 존재하는 각각의 금속이온 농도를 분석하여 각 원소의 침전율을 측정한다.

2.1.3 분석

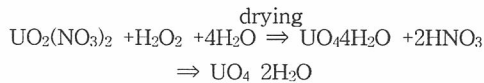
U과 불순물인 Al, B, Ca, Cd, Fe, Gd, Mg, Mo, Ni, Si, Zn 등은 ICP를 이용하여 각각의 농도를 분석하였으며, 용액 내 pH는 pH meter를 이용하여 측정하였다. 그리고 각 원소의 침전율은 $P(\%) = (C_{M,i} - C_{M,f}) / C_{M,i} \times 100$ 로 계산하였으며, 여기서 $C_{M,i}$ 및 $C_{M,f}$ 는 각각 과산화수소 침전모액 내 각 금속이온의 농도 및 침전여과 후 상등액에 존재하는 각 금속이온의 농도 (mg/L)를 의미한다.

2.2 결과 및 토의

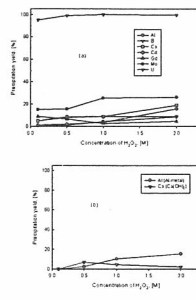
그림 1은 pH 3 (최종 pH 2.74)에서 H₂O₂ 농도 변화에 따른 각 원소의 침전율이다. H₂O₂ 농도 증가에 따라 다소 증가하는 경향으로 2M H₂O₂에서 10성분 산화물 계 및 4성분 비산화물 계로부터 각각 용해된 불순물 원소의 침전율은 Ca (19%), Cd (15%), Mo (25%), Al-금속 (15%)를 제외하고는 모두 5% 이하로 침전되고 있다. 반면에 U은 0.1M H₂O₂에서 95% 정도가 침전된 것을 제외하고는 과산화수소 0.5M 이상에서는 거의 99% 이상이 침전되고 있다. 이는 본 연구에서 사용한 고품위우라늄 혼합물 내 U의 농도가 19.2±0.1 g/L (약 0.08M 정도) 인데 반하여 과산화수소가 과잉으로 첨가된데 기인하는 것 같다.

그림 2는 1M 과산화수소에서 침전용액의 pH 변화에 따른 10성분 산화물 계의 U, Al, B, Ca, Cd, Gd, Mo, Si와 4성분 비산화물 계에서는 Al (Al-금속), Ca(Ca(OH)₂)의 침전율을 나타내었다. 상기원소 이외의 기타 원소는 질산 1M 용액에서

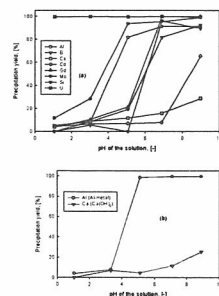
의 용해농도가 매우 적어 고려하지 않았으며, 이때 침전물은 H₂O₂ 첨가에 의한 침전과 pH 변화에 따른 침전이 모두 고려된 침전물이다. 이는 실험 수행에 있어 먼저 침전 모액에 H₂O₂를 첨가한 후 HNO₃ 및 NaOH 용액으로 pH를 조정하였기 때문이다. 산화물 계 및 비산화물 계 모두 pH가 증가함에 따라 가수분해 침전 등으로 침전율이 증가하고 있으며, 특히 pH 8 이상에서는 Ca, Cd를 제외한 모든 원소가 각각 92~100% 정도 침전되고 있다. 또한 Al 및 Ca은 각각 10성분 산화물 계나 4성분 비산화물 계의 침전 모액에 관계없이 거의 유사한 침전거동을 보여주고 있다. 한편 U의 경우는 용액 내 pH 변화에 무관하게 거의 100% 침전이 되고 있다. 이는 질산용액에서의 U의 침전반응과 Fig. 2로부터 설명될 수 있다.



즉, 질산농도 1M 및 U 농도 16.6 g/L (약 0.07M 정도)의 U 단일성분 계 용해액에 H₂O₂ 첨가 여부에 따른 U의 침전율과 H₂O₂가 첨가되지 않을 경우 침전 상등액의 농도 변화를 그림 3에 나타내었다. H₂O₂가 첨가되지 않은 경우 pH 3 이하에서는 거의 침전이 이루어지지 않으나, pH 6 이상에서는 가수분해 등으로 거의 모든 우라늄이 침전되고 있다. 그러나 1M H₂O₂를 첨가 할 경우 낮은 pH 영역에서는 상기 반응식과 같이 대부분의 U이 침전되었으며, 높은 pH 영역에서는 가수분해에 의해 침전이 이루어져 용액 내 pH 변화에 무관하게 거의 모든 U이 침전되고 있음을 알 수 있다. 그리고 침전물 UO₄·2H₂O는 가장 안정한 수화물 형태로 초기 침전물 UO₄H₂O를 약 90~100°C에서 건조하면 쉽게 생성된다.

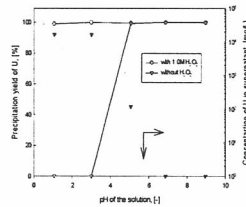


(Fig. 1.)

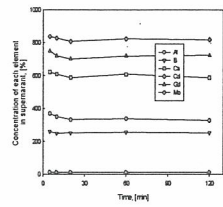


(Fig. 2.)

그림 4는 pH 3 및 1M H₂O₂의 조건에서 침전 시간 변화에 따른 각 원소의 침전후 상등액의 농도 변화이다. 침전시간 30분이 경과되면 거의 상등액의 농도 변화가 거의 없는 것으로 보아 침전시간은 약 30 정도면 충분할 것으로 판단된다.



(Fig. 3.)



(Fig. 4.)

3. 결론

고품위우라늄 혼합물을 질산으로 용해한 후 과산화수소를 첨가하여 U은 최대로 침전시키면서 불순물 원소는 가능한 한 최소로 침전시키기 위해서는 pH는 1~2 정도에서, H₂O₂는 약 1M 정도에서, 그리고 침전시간은 30분 이상, 온도는 25°C, 교반속도는 400rpm 정도에서 수행하는 것이 효과적이다. 그러나 이 경우 U 침전물에는 약 11.5%의 Mo와 5% 이하의 B, Ca, Cd, Gd 등이 함유되므로 U의 정제율을 높이기 위해서는 다단의 침전 과정을 거쳐야 된다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고 문헌

[1] 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).
 [2] E. H. Lee, J. K. Lim, D. Y. Chung, H. B. Yang, J. H. Yoo and K. W. Kim, J. Radioanal. Nucl. Chem. 284(2), 387(2010).
 [3] K. W. Kim, Y. H. Kim, S. Y. Lee, E. H. Lee, K. C. Song and K. Song, Ind. Eng. Chem. Res. 48, 2085-2092(2009).