

## 우라늄 슬러지중 침전법에 의한 우라늄 처리 및 회수 연구

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

### 1. 서론

우라늄 변환시설은 중수로용  $UO_2$  분말 제조하여 월성발전소에 공급하기 위해 운영되었던 시설로서 운영과정에서 발생하여 라군(lagoon)에 저장되어 있던 방사성 우라늄슬러지 폐액은 변환시설 제염해체를 위한 환경복원사업을 하면서 안정한 형태로 처리되었다. 처리방법은 1차로 방사성 슬러지 폐액에 포함된 질산염을 분리하고, 2차로 우라늄 잔류물은  $900^\circ C$ 에서 열처리를 통하여 우라늄 함유 혼합물은 안정한  $U_3O_8$  형태로 처리하여 저장하였으며, 이때 방사성 슬러지 폐액의 부피를 약 80% 감용할 수 있었다[1]. 우라늄 변환시설에서 발생한 방사성 우라늄슬러지를 처리하여 안정화시켜 보관중인 우라늄혼합물을 대상으로 다음과 같은 두가지 목적, 첫째, 국제적으로 점차 상승하는 우라늄 자원의 활용률을 높이고, 둘째, 국내 처분장의 기준의 강화로 처분장으로 갈 수 없는 우라늄 함유 농도의 우라늄 혼합 폐기물은 적절한 방법으로 처리하여 국내 처분장의 반입기준에 적합하도록 우라늄 함유 농도를 저감화 시킬 필요가 있다. 본 연구에서는 불순물 함유 우라늄혼합물의 용해와 용해시 우라늄과 동반 공용해 되는 Fe 등 기타 불순물 성분의 원소들로부터 우라늄만을 선택적으로 분리하는 방법, 우라늄의 회수 방법 등 우라늄만의 선택적 분리/회수하기 위하여 우라늄 혼합물의 용해, 침전, 및 정제 특성에 대해 고찰하였다.

### 2. 실험

용해실험은  $70^\circ C$ 에서 건조한 우라늄혼합물 슬러지 0.5g 썩을 평칭하여 1M  $HNO_3$  용액, 0.5M  $Na_2CO_3 - xM H_2O_2$  용액 및 0.5M  $NaHCO_3 - xM H_2O_2$  용액 20mL에 취하여 상온에서 자석agit를 사용하여 5시간 용해하였다. 용해액의 알카리화 실험은 고체  $Na_2CO_3$ 와  $NaOH$ 로 pH를 조절한다

음 생성된 침전물을 원심분리와 주사기 필터(syringe filter, pore size  $0.2 \mu m$ )로 분리제거 후 ICP로 농도분석하였다. U 산성화 실험은 알카리화 용액과 U 슬러지 용해액에  $H_2O_2$ 를 첨가한 후 질산용액으로 pH를 3.5로 맞추어 U 침전물을 생성시켰다. 실험에 필요한 원소의 시약은 모두 특급시약을 사용하였다. 침전물 입자크기 분포도는 Microtrac사의 습식 입도분석기로 분석하였다. U 침전물의 XRD 분석은 X-ray diffractometer (Rigaku)로 측정하였다. 전기오븐은 대흥과학(DCF-150L), pH 측정기는 Orion (EA 940), 모든 실험은 Milli-Q plus로 제조한 18M $\Omega$ 의 2차 증류수를 사용하였으며, U 및 각 성분원소 분석은 ICP로 분석하였다. U 침전물은 실험조건에 따라 전기오븐에서 4시간 건조후 실험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 우라늄혼합물 슬러지의 용해특성

우라늄 혼합물 슬러지 고체를  $25^\circ C$ , 질산농도 0.1M~8M에 용해시킨 결과, 우라늄 용해율(%)은 Fig.1에 도시한 바와 같으며, 1M  $HNO_3$  이상에서 우라늄이 99% 이상 용해되었으며 불순물 주성분은 Ca, Na, Fe, Al, Si와 미량성분으로 Mg, P, Zn이 용해되었다. 반면에 0.5M  $Na_2CO_3 - xM H_2O_2$  용액과 0.5M  $NaHCO_3 - xM H_2O_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 1, 2M$ ) 용액에서 우라늄 혼합물 슬러지 용해율은 2~26%를 보였으며, 불순물로 Si, Mg, P가 미량 용해되었다.

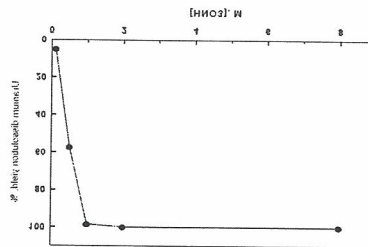


Fig. 1. Effect of nitric acid concentration on uranium dissolution from uranium sludge.

3.2 U 슬러지 질산 용해액 알칼리화 침전특성

우라늄 혼합물 슬러지 고체를 25°C, 1M HNO<sub>3</sub> 용액에 용해하여 만든 용액을 대상으로 시약급 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 NaOH 고체 분말을 첨가하여 pH 1.3에서 9까지 변화시킬 때 일어나는 침전현상을 조사하였다. Ca, Al, Zn 및 Fe 원소는 pH 9에서 99.5% 이상 침전되었다. (Fig. 2)

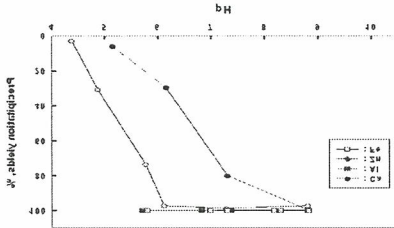


Fig. 2. Precipitation yields(%) impurity elements as a function of pH.

3.3 우라늄 산성화 침전

우라늄 혼합물 슬러지를 1M HNO<sub>3</sub> 용액에 용해시킨 다음 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 고체 분말을 첨가하여 pH를 9까지 변화시킨 다음 용액에 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 0.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 되도록 조정하였다. 그리고 1M HNO<sub>3</sub> 용액을 사용하여 용액의 pH를 우라늄 침전율이 최대가 되는 3.5로 조정하여 산성화 시켜 구한 우라늄 침전율은 99.5% 였다. 이 때 uranyl peroxocarbonato 착물이 HNO<sub>3</sub> 용액에 의해 탈탄산 되어 산성화 되면서 carbonate 성분은 CO<sub>2</sub>로 방출되고, 우라늄은 침전된다. 우라늄 침전물을 25°C에서 건조시켜 XRD를 측정한 결과 우라늄 침전물은 UO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 이고, 입도는 < 1μm 이었다.

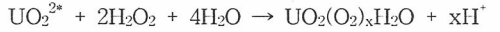
3.4 우라늄과 불순물 원소의 상호분리 특성

우라늄 혼합물 슬러지 고체를 25°C, 1M HNO<sub>3</sub> 용액에 용해하여 만든 용액(pH 1.3)을 시약급 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 고체 분말을 첨가하여 pH 9의 알칼리화 하면 우라늄은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에서 착물상태로 상등액중에 존재하며 불순물 성분원소인 전이금속계열의 원소들은 고체상태의 침전물 형태로 존재한다. 이들 침전물을 고-액 분리하여 제거하고, 우라늄을 함유하고 있는 분리여액에 0.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 되도록 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 후 질산용액으로 pH를 3.5로 조정하는 산성화 과정을 거친 다음 4시간 동안 우라늄 침전을 생성시킨 후 상등액의 U 농도를 분석하여 우라늄 침전율(%)을 계산한 결과 99.9% 이상 침전되었다. 따라서 우라늄 슬러지중

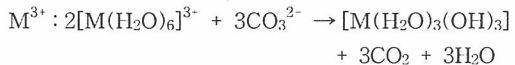
침전법에 의한 우라늄과 불순물 성분의 상호분리가 가능함을 확인하였다.

3.5 우라늄의 정제 공정

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에서 우라늄은 uranyl tricarbonate, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>로 용해되며, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 우라늄은 uranyl peroxy-carbonato complex 인 UO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>y</sub><sup>2-2x-2y</sup> (x/y=1/2, 2/1)로 용해된다. 산성화에 의한 U 침전반응은 다음과 같다 [2].



그리고 불순물성분의 알칼리용액에서의 침전반응식은 2가 원소와 3가 원소에 대해 아래와 같다.



질산용액에서 우라늄과 공용해 되는 슬러지의 불순물 원소들 (M<sup>2+</sup> (Ca, Zn, Mg 등)와 M<sup>3+</sup> (Fe, Al, 등)은 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 반응하여 MCO<sub>3</sub>(s) 또는 metal hydroxide를 형성하므로 Fig. 3과 같은 공정에 의해 침전법으로 U와 공용해 불순물 성분의 상호분리가 가능하다.

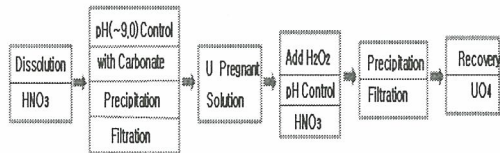


Fig. 3. Schematic uranium recovery process.

4. 결 론

우라늄 혼합물 슬러지를 1M HNO<sub>3</sub>으로 용해시키고 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH를 9로 조정한 후 고-액 분리로 침전물을 제거한다 그리고 용액에 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 0.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 되도록 조정하고 1M HNO<sub>3</sub> 용액으로 pH를 3.5로 조정하여 생성된 우라늄 침전율은 99.5% 였다.

5. 참고문헌

[1] Doo Seong Hwang, Jong Hyeok Oh, Kue Il Lee, Yun Dong Choi, Sung Tai Hwang, Jin Ho Park, So Jin Park, J. of Korean Ind. & Eng. Chem. Vol. 14, No. 7, 984-988, 2003.  
 [2] K. W. Kim, D. Y. Chung, E. H. Lee H. B. Yang, 우라늄혼합물 위해도 저감화 기술개발 과제 2010년 연차 실적서 2010.