

## 우라늄 함유 석회침전물로부터 우라늄 회수

정동용, 최은경, 양한범, 이일희, 김광욱  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045  
 ndychung@kaeri.re.kr

### 1. 서 론

본 연구원에서는 1980년대에 우라늄변환 시설을 운영한 바 있다. 이때 발생하는 우라늄 폐액은 산과 알카리, 염 등은 물론 많은 양의 금속이온들을 포함하고 있다. 우라늄 함유 액체 폐기물 처리를 위해 소석회를 첨가하여 폐액 중 우라늄을 침전시켰다. 이때 U과 공존하는 다른 금속이온들도 대부분 함께 공침전하게 된다. 본 연구원 우라늄 변환 시설 운영 중에 발생된 석회침전폐기물들은 연구원내 약 474 드럼 보관되어 있다. 석회침전물 내 U함량은 약 11~18 % (건조된 시료 기준) 정도로 본 연구원의 폐기물저장고에 저장되어 있다.

석회침전폐기물은 방사성폐기물로서 최종 처분하여야 하는 대상이다. 그러나 석회침전물들 중 일부는 우라늄 농도가 다소 높아 처분하기에 적합하지 않아 우라늄 농도를 줄일 필요가 있고 또한 경제적 가치가 높은 우라늄을 회수하여 재활용하는 것이 유용할 것이다. 본 연구팀에서는 최근 탄산염 용액 계를 이용하여 사용후핵연료를 대상으로 우라늄의 선택적 용해-침출 침전 기술을 이용하는 COL (Carbonate-based Oxidative Leaching) 공정을 개발한 바 있다.[1] COL 기술에서는 탄산염-과산화수소 용액 계를 사용하여 대부분의 금속 산화물은 불용해 상태를 유지하며 우라늄 산화물만을 선택적으로 용해하고, 용해된 우라늄은 최종  $UO_4$  형태로 고순도 침전 회수하며, 사용된 탄산염은 salt-free한 방법으로 처리를 하여 2차 폐기물의 발생이 없이 재순환하는 것을 특징으로 한다.

본 연구에서는 우라늄 및 여러 기타 금속원소들이 함유된 석회침전물로부터 탄산염 용액계를 이용하여 우라늄을 선택적으로 용해 침출시키고 과산화수소 첨가와 pH 조절에 의한  $UO_4$  침전법을 사용하여 우라늄을 회수하는 연구를 수행하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험

저장된 석회침전물들 중 2개(K1, K2)를 실험을 위해 대표적으로 채취하여 사용하였다. 탄산수소나트륨, 질산, 과산화수소 등은 시약급을 사용하였다. 실험은 비이커에 담겨있는 탄산용액에 우라늄 석회침전물 분말을 첨가한 후 비이커에서 교반하면서 용해시켰다. 시간에 따라 시료 채취하면서 용액 중 U 농도를 분석하였다. 용해 후에는 고액 분리하고 건조하여 무게를 측정하여 고체 잔류율을 계산하였고 기타원소들의 농도를 측정하였다. 우라늄 침전은 용액에 과산화수소를 첨가한 후 질산을 첨가하면서 용액의 pH를 감소시킴에 의해 발생하였다.

용액 중 우라늄 농도는 Arsenazo III 시약을 사용하는 비색법을 사용하여 분석하였고, 수용상의 원소들 농도는 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Spectrometer)와 AAS(Atomic absorption spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

석회침전물 고체시료 내 원소들의 함량 조사를 위해 Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (ED-XRF, Thermo Scientific, Quant'X)의 Fundamental Parameter (FP) 분석법을 수행하였다.

또한 고체 시료중 U의 절대함량 비율은 천연우라늄  $UO_2$  를 표준물질로 하여  $\gamma$ 선 방사능을 측정한 후 일정 무게의 시료를 측정함에 의해 구하였다.

#### 2.2 결과

Fig. 1.은 석회침전물 2가지 시료에 대한 ED-XRF와 우라늄 방사능 분석결과로부터 주요 원소들의 함유율은 K1의 경우 U 11.4 %, Ca 13.58%, 7.67%, Si 1.42%, Na 1.01% 정도이고 기타 Al, Na, Mg, Mn, 원소들이 약간씩 포함되어 있었다. K2 시료의 경우 U 18.2%, Fe 7.64%, Si 5.27%, Ca 3.98%, Na 0.97%, Al 1.35%, K 1.23% 정도이고 기타 Zn, Mg 원소 등이 약간씩 나머지 대부분은 C, H, O, N 등으로 이루어진 염성분들이다.

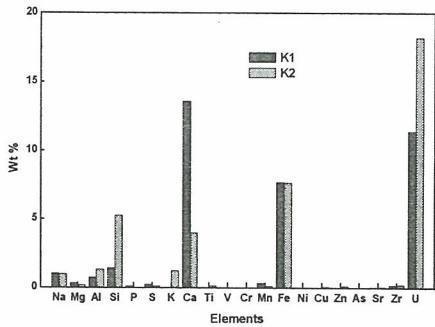


Fig. 1. Chemical composition of lime sludge.

Fig. 2는 Fig. 1과 같은 조성을 갖는 석회침전물 K1 시료 1g을 0.5M NaHCO<sub>3</sub> 용액 30ml에 넣고 상온, 40°C, 55°C에서 교반하면서 시간에 따른 우라늄 농도 변화를 나타낸 것이다. 용해 전 탄산 용액의 pH는 8.2 였으나 석회침전물의 용해 후 용액의 pH는 8.6 정도로 증가하였다. 용해시 우라늄농도는 수 시간 내에 최대값으로 약 2,500ppm 이 되었고 시간 증가에 따른 추가적인 용해는 일어나지 않았다. 우라늄은 탄산염 용액에서 아래 반응식 (1)과 같이 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온은 탄산이온과 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>의 uranyl tricarbonato complex를 형성한다.



우라늄 외 다른 원소들의 용해는 Mg이 약 65ppm으로 약간 용해되었고 Al, Ca, Cr, Mo 등의 원소들은 5ppm 이하로 용해됨을 확인하였다.

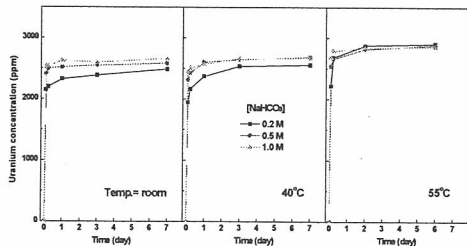


Fig. 2. Uranium concentration with time for a dissolution of K1 lime sludge in a NaHCO<sub>3</sub> solution at various temperature.

한편 용해된 U에 과산화수소를 넣고 질산을 사용하여 용액의 pH를 3.5로 조정하면 U의 99.9% 이상이 Uranium peroxide로 침전이 되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3.은 pH에 따른 U 농도 변화와 침전율을 나타낸 것이다. U 탄산용액에 과산

화수소를 첨가하면 uranyl tricarbonato complex UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응하여 uranyl peroxocarbonato complex UO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>를 형성하고[2] pH를 감소시키면 uranyl tricarbonato complex로부터 탄산이온이 떨어져 나가고 UO<sub>4</sub> 침전이 발생하게 된다. 침전된 시료를 건조시킨 후에 얻어진 XRD 결과는 UO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 형태의 metastudtite로 분석되었다.

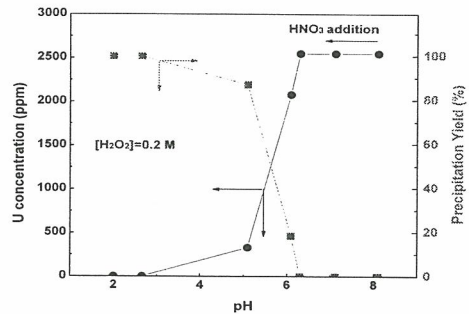


Fig. 3. Precipitatuin yield of uranium and change of the uranium concentration according to pH adjustment in the solution.

### 3. 결론

석회침전물로부터 탄산염 용액을 사용하여 85% 이상의 우라늄을 용해시킬 수 있었으며, 또한 용해액으로부터 과산화수소의 첨가와 pH 조절에 의한 UO<sub>4</sub> 침전법을 통해 우라늄의 99.9% 이상을 회수할 수 있음을 확인하였다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원 받았습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] Kim, K. W., Chung, D. Y., Yang, H. B., Lim, J. K., Lee, E. H., Song, K. C. and Song, K. S.: *Nucl. Technol.* 166, 170-179 (2009).
- [2] Peper, S.M. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 8188 (2004).
- [3] 한국방사성폐기물학회, 2011년 춘계학술표회 논문요약집, pp.239-239 (2011).