

탄산염 용액계에서 온도 변화에 따른 uranyl peroxy carbonate 착물의 안정성 및 분해속도 평가

김광욱, 이근영, 이일희, 소지양, 백예지, 박민성, 정동용, 정의창, 문제권

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

nkwkim@kaeri.re.kr

1. 서론

최근 원자력연구원에서는 Fig.1과 같이 우라늄 스크랩과 같은 우라늄 산화물을 처리하기 위한 탄산염 공정을 개발하였다.¹ 이 공정에서는 H₂O₂를 갖는 탄산염 용액에서 우라늄만을 선택적으로 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 착물 형태로 용해하고, 이후 이 용액의 pH를 3 정도로 조절하여 우라늄을 UO₄로 고효율 침전 회수한다. 이때 pH를 조절하기 위해 사용되는 산과 UO₄ 침전 시 발생하는 CO₂ 가스를 탄산염으로 회수하기 위한 알카리 용액을 UO₄ 침전 후 용액으로부터 회수 재순환시킬 수 있으면 Fig.1의 공정은 2차 폐기물이 발생하지 않는 매우 친환경적인 공정이 된다.

UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 착물을 구성하는 O₂²⁻ 성분은 가열되는 알칼리 조건에서 그 불안정성 때문에 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 착물로 부터 O₂²⁻가 빠져나가며 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 형태로 변화될 수 있으므로 탄산염 공정에서 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 착물의 안정성은 조업 시, 우라늄 착물 용액의 처리 시간 및 공정에서 이 용액의 저장 시간 결정에 영향을 주는 중요한 변수가 될 수 있다. 그러나 지금까지 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 착물의 안정성에 관한 연구가 없어 본 연구에서는 탄산염용액의 온도 및 시간에 따른 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 안정성 평가하고 분해속도를 측정하였다.

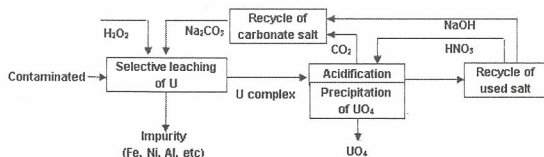


Fig. 1. 우라늄 스크랩을 처리하기 위한 탄산염 공정.

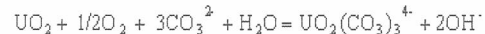
2. 실험

본 연구에서 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 용액은 UO₂ 분말을 1 M H₂O₂를 가진 0.5 M Na₂CO₃ 용액에서 용해시켜 제조하였고, 이들 용액을 25, 40, 60, 80°C

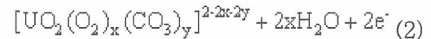
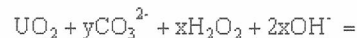
에서 보관시키며, 시간에 따라 용액의 U, H₂O₂ 농도를 측정하였다. 우라늄과 O₂²⁻ 성분은 Arsenazo III 발색제를 사용하는 비색분석과 Reflectoquant (Merck RQflex plus 10)를 사용하여 각각 분석을 하였고, 우라늄 착물 용액중의 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z}과 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 비율을 Raman 분광기를 사용하여 측정함으로써 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z}의 분해속도를 결정하였다.

3. 결과 및 토의

탄산염 용액에서 UO₂은 식(1)과 같이 용해도가 약 20 g/l 정도인 UO₂(CO₃)₃⁴⁻으로 용해되며, 이 탄산염 용액에 H₂O₂가 존재하면 UO₂은 식(2)와 같이 용해도가 약 80 g/l인 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z}으로 용해된다.



(1)



여기서 y = 0, 1, 2, and x/y = 1/2, 2/1, 3/0 이다.

Fig.2에는 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 제조 후 시간에 따른 용액에 존재하는 O₂²⁻ 농도 변화가 나타나 있다. 처음 2시간 내의 급격한 O₂²⁻ 농도 감소는 용액 제조 시 과량으로 공급된 H₂O₂의 변화에 의한 것이고, 이후 완만한 감소는 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 중 에 존재하는 O₂²⁻ 분해에 의한 것이다. Fig.3에는 농도가 5x10⁻⁴ M인 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 용액의 시간에 따른 흡광도 변화가 나타나 있다. 초기 용액에는 341 nm에서 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z} 착물 피크가 뚜렷이 보이고, 이후 시간에 따라 점차 사라지면서 UO₂(CO₃)₃⁴⁻으로 변화됨에 따라 약하지만 435, 448, and 462 nm에서 UO₂(CO₃)₃⁴⁻의 피크가 관찰된다. 그러나 흡광도 측정 결과만 이용해서는 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{-z}와 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 착물이 공존하는

용액에서 이들 두 우라늄 착물 이온을 정확히 정량화하기 어려워, 순수한 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 와 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 용액을 제조하여 Raman 분광기에 의해 이들 중의 변화를 관찰하였다. 초기에 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 만 존재하는 용액에서 시간이 경과한 후 용액에서 발견되는 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 은 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 으로 부터 발생된 것이므로 시간경과에 따른 두 착물의 Raman 스펙트라를 각각 측정함으로써 용액중의 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 와 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 의 농도를 동시에 정량화할 수 있었다. 이를 통해 Table 1에 보이는 것처럼 Fig.2에서 측정된 O_2^{2-} 농도가 용액 중 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 착물 농도를 대변하는 것을 알 수 있어, 이러한 결과와 용액중의 U 농도 값을 이용하여 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 착물의 UO_2^{2+} 와 O_2^{2-} 농도 비가 1: 1임이 알 수 있었고, 이를 통하여 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 은 $x/y=1/2$ 인 $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$ 형태임을 확인하였다.

Table 1. 시간에 따른 탄산염 용액 중 Raman에 의해 측정된 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 농도와 용액에서 직접 측정된 O_2^{2-} 농도.

day	by Raman spectroscopy (M)	by peroxide assay (M)	deviation (%)
4	7.33×10^{-2}	7.61×10^{-2}	3.9
16	6.94×10^{-2}	7.27×10^{-2}	4.7
240	3.59×10^{-2}	3.77×10^{-2}	4.8

Fig.2에서 온도에 따라 측정된 O_2^{2-} 농도 변화값과 식 (3)을 사용하여 $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$ 의 분해속도를 측정하였다.

$$-r = -dC/dt = k C^n = k_0 \exp(-E/RT) C^n \quad (3)$$

여기서 r, C, k, k₀, t, E, R, n, T는 각각 분해속도 (mol/s), 우라늄 착물 농도 (mol/l), 속도상수(s⁻¹), 반응초기 상수, 시간 (s), 활성화 에너지 (JK⁻¹), 가스 상수 (8.314Jmol⁻¹K⁻¹), 반응차수, 온도(K)를 나타낸다. Fig.2의 온도에 따른 변화는 Fig.4에서 보듯이 식(3)에서 반응차수가 1차일 때 가장 잘 표현할 수 있었다. 이를 통하여 $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$ 의 분해속도는 활성화 에너지 값 7.144x10³Jmol⁻¹을 가지며 식(4)와 같이 최종적으로 표현할 수 있었다.

$$-dC/dt = 78.5 \exp(-8.59 \times 10^3/T) C \quad (4)$$

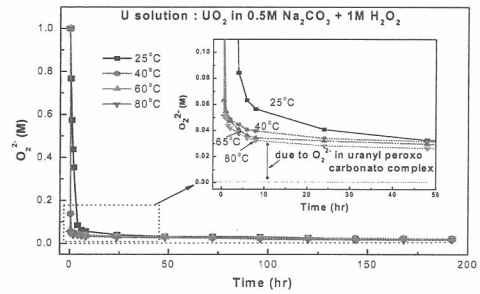


Fig. 2. $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 착물 용액에서 O_2^{2-} 농도변화.

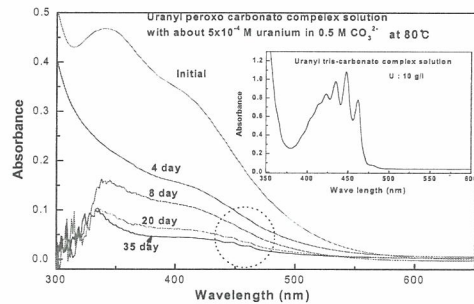


Fig. 3. 시간에 따른 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{-z}$ 용액의 흡광도 변화.

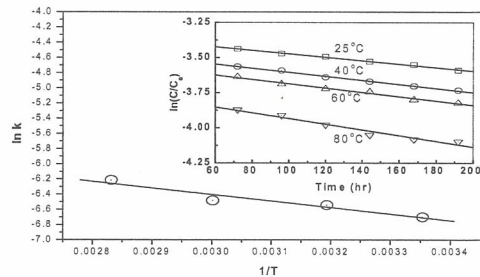


Fig. 4. 정전압 운전 시 각 방에서 이온농도, 전류 및 pH 변화.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중 장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

5. 참고문헌

[1] K.-W. Kim, et al., Nuclear Technology, 166,170 (2009).