

탄산염 용액에서 uranyl peroxy-carbonato 착물이온에 미치는 금속산화물 영향

정동용, 박민성, 이근영, 이일희, 김광욱, 문제권
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
ndychung@kaeri.re.kr

1. 서론

본 연구실에서는 고준위 폐기물 처분장 능력을 증대시킬 수 있고, 핵확산저항성과 친환경성을 동시에 증진시키는 알칼리 탄산염 용액계를 이용하여 사용후핵연료로부터 우라늄만을 선택적으로 회수할 수 있는 COL(Carbonate-based Oxidative Leaching)공정을 개발하였다.[1] 사용후핵연료 내 우라늄산화물은 우라늄 산화상태가 4가인 UO_2 로 존재하며 탄산염 용액에 매우 낮은 용해도와 용해속도를 갖는다. 산화제를 사용하여 우라늄 4가를 6가로 산화시킨다면 빠른 용해속도와 높은 용해도를 얻을 수 있다. 여러 가지 산화제 중 과산화수소를 사용하는 경우 UO_2 나 U_3O_8 등의 우라늄산화물은 탄산염 용액에서 uranyl peroxy-carbonato 착물이온, $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$ ($x/y=1/2, 2/1$) 형태로 용해되며[2], 매우 높은 용해도와 용해속도를 가진다는 연구결과를 얻은 바 있다.[3] 사용후핵연료 중에는 핵분열생성물(Fission Product)로 여러 가지의 금속원소들이 존재하고 있다. 이들은 일부 금속 형태로 존재하기도 하지만 대부분은 주로 산화물의 형태로 존재한다. 존재하는 금속산화물들은 산화제로 사용되는 과산화수소를 분해시켜 우라늄 용해에 영향을 미칠 수 있다. 또한 용해된 uranyl peroxy-carbonato 착물이온의 안정도에도 금속산화물이 영향을 줄 수 있다. 이는 COL 공정에 의해 SF로부터 U 을 용해시킨 때는 물론 후속공정의 운영 시에도 중요하게 고려되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 사용후핵연료 중에 포함되어 있는 여러가지 금속원소들 중에서 대표되는 금속원소들을 선정하여 탄산염 용액에서 금속산화물이 존재하는 경우 uranyl peroxy-carbonato 착물이온의 안정도를 흡수스펙트럼의 변화를 통해 살펴보았다.

2. 본론

2.1 실험

사용된 금속산화물은 Nd, Mo, Ru, Pd의 4가

지 산화물에 대하여 시중에서 판매되고 있는 화합물을 구매하여 사용하였다. Table 1에 각 양론식과 평균 입도크기를 나타냈다. 우라늄 용액은 0.5M Na_2CO_3 +1.0M H_2O_2 용액 200ml에 UO_2 1.5g을 용해시켜 제조하였다. 이때에 측정된 U 농도는 6,600ppm 이었다. 우라늄 용액에 각 금속산화물을 첨가함에 따라 흡수스펙트럼이 어떻게 변화되는지를 살펴보기 위해 U 용액의 30ml를 채취하여 여기에 0.02g의 Nd_2O_3 , MoO_2 , RuO_2 , PdO 금속산화물 분말을 첨가하여 교반하면서 시간에 따라 스펙트럼의 변화를 측정하였다. 우라늄 농도는 Arsenazo III 시약을 사용하는 비색법을 사용하여 분석하였다.

Table 1. Particle size of each metal oxides.

금속산화물	평균 입자크기 (μm)
Nd_2O_3	3.11
MoO_2	19.09
PdO	1.95
RuO_2	5.68

2.2 실험 결과

처음 용액중 존재하는 우라늄 착물은 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$ ($x/y=1/2, 2/1$)의 uranyl peroxy-carbonato complex 이다. $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 의 경우 448 nm에서 $\epsilon=28 M^{-1}cm^{-1}$ 정도를 나타냈다. 그러나 $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$ 착물이온의 흡광도는 매우 높아 340nm 최대 흡수도에서 $1082 M^{-1}cm^{-1}$ 의 값을 갖는다. 금속산화물에 의해 착물이온의 안정성이 영향을 받는다면 흡수스펙트럼의 형태가 변화할 것으로 기대할 수 있다.

Fig. 1은 Nd_2O_3 를 첨가하였을 때 약 15일간 시간에 따라 측정된 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 탄산용액에서 U 농도가 0.0277M 일 때 흡수스펙트럼은 시간 0 에서의 스펙트럼인데, 시간에 따른 흡수스펙트럼의 변화는 크지 않음을 볼 수 있다. 따라서 용액중 Nd_2O_3 에 의한 $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$

착물이온의 안정성에 미치는 영향은 크지 않다고 볼 수 있다.

Fig. 2는 같은 용액 조건에서 RuO₂를 첨가하였을 때 시간 경과에 따른 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 시간이 경과함에 따라 흡수스펙트럼의 강도는 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이는 uranyl peroxy-carbonato 착물이온의 농도가 감소하는 것으로 아래의 반응에 의하여 uranyl peroxy-carbonato 착물이온이 uranyl tri-carbonato 이온으로 변화하고 있는 것이다.



시간이 경과하여 24시간 후에는 흡수스펙트럼의 형태가 약간 변화하고 있는 것으로 나타났는데 이는 uranyl peroxy-carbonato complex 이온과 uranyl tri-carbonato 이온이 공존하고 있는 경우이다. 이 경우 uranyl peroxy-carbonato complex 이온의 몰흡광도는 340nm 최대 흡수도에서 1082 M⁻¹cm⁻¹로 448nm에서 28 M⁻¹cm⁻¹의 값을 보이는 uranyl tri-carbonato 이온의 몰흡광도와 비교하여 약 39배 크기 때문에 상당한 비율의 uranyl peroxy-carbonato complex 이온이 분해되어 uranyl tri-carbonato 이온으로 변화했을 것으로 사료된다. 한편 약 100시간 경과시 흡수스펙트럼 결과는 448nm에서 최대 스펙트럼 peak를 나타내는 uranyl tri-carbonato 이온임을 얘기하는 결과이다. 즉 용액 내 모든 uranyl peroxy-carbonato complex 이온들이 모두 uranyl tri-carbonato 이온으로 분해된 것으로 사료된다.

3. 결론

탄산 용액에서 산화제로 H₂O₂ 첨가시 uranium oxide는 UO₂(O₂)_x(CO₃)_y^{2-2x-2y} (x/y=1/2, 2/1)로 용해되며 uranyl peroxy-carbonato complex는 RuO₂와 PdO에 의해 uranyl tris-carbonato complex로 분해된다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

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, 2008 춘계학술발표회 논문요약집, pp.238-239 (2008).

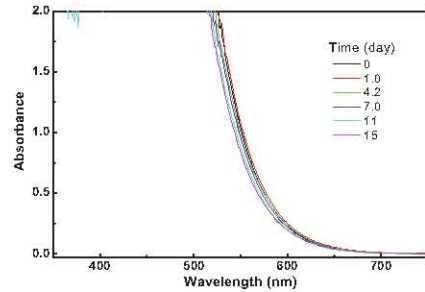


Fig. 1. Decomposition of Uranyl peroxy-carbonato complex in a presence of Nd₂O₃ powder in 0.5M Na₂CO₃ solution. (0.02g powder/30ml Na₂CO₃ solution).

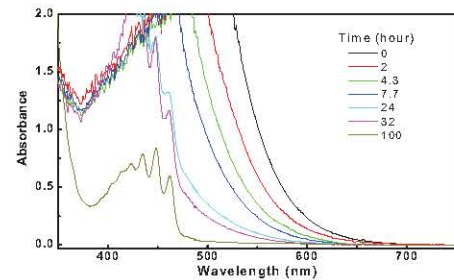


Fig. 2. Decomposition of uranyl peroxy-carbonato complex in a presence of RuO₂ powder in 0.5M Na₂CO₃ solution. (0.02g powder/30ml Na₂CO₃ solution).