

Removal of Uranium by an Alkalization and an Acidification from the Thermal Decomposed Solid Waste of Uranium-bearing Sludge

알카리화 및 산성화에 의한 우라늄 함유 슬러지의 열분해 고체 폐기물로부터 우라늄 제거

Eil-Hee Lee*, Han-Beom Yang, Keun-Young Lee, Kwang-Wook Kim, Dong-Yong Chung and Jei-Kwon Moon
Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeok-Daero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

이일희*, 양한범, 이근영, 김광욱, 정동용, 문제권

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received January 29, 2013 / Revised March 18, 2013 / Approved March 20, 2013)

This study has been carried out to elucidate the characteristics of the dissolution for Thermal Decomposed Solid Waste of uranium-bearing sludge (TDSW), the removal of impurities by an alkalization in a nitric acid dissolving solution of TDSW, and the selective removal (/recovery) of uranium by an acidification in an carbonate alkali solution, respectively. TDSW generated by thermal decomposition of U-bearing sludge which was produced in the uranium conversion plant operation, was stored in KAERI as a solid-powder type. It is found that the dissolution of TDSW is more effective in nitric acid dissolution than oxidative-dissolution with carbonate. At 1 M nitric acid solution, TDSW was undissolved about 30wt% as a solid residue, and uranium contained in TDSW was dissolved more than 99%. In order to the alkalization for the nitric acid dissolving solution of TDSW, carbonate alkalization is more effective with respect to remove the impurities. At the carbonate alkali solution controlled to about 9 of pH, Al, Ca, Fe and Zn co-dissolved with U in dissolution step was removed about $98\pm 1\%$. On the other hand, U could be recovered more than 99% by an acidification at pH about 3 in a carbonate alkali solution, which was nearly removed the impurities, adding 0.5M H₂O₂. It was found that uranium could be selectively recovered (/removed) from TDSW.

Key words: Uranium Sludge, Solid waste, Nitric acid dissolution, Carbonate dissolution, Alkalization, Acidification

본 연구는 우라늄 변환시설 운전 중에 발생된 우라늄 함유 슬러지를 가열 처리하여 분말 형태로 저장 중인 우라늄 함유 슬러지의 열분해 고체폐기물 (Thermal Decomposed Solid Waste of uranium-bearing sludge : TDSW)을 대상으로 TDSW의 용해, TDSW 질산 용해액의 알카리화에 의한 불순물 제거 및 탄산염 알카리화 용액의 산성화에 의한 U 선택적 제거/회수 특성 등을 규명하였다. TDSW의 용해는 질산용해가 탄산염 산화용해 보다 효과적이었다. 1M 질산에서 TDSW의 약 30wt%가 고체 잔류물로 불용해되었고, TDSW 내 함유 U은 99% 이상이 용해되었다. TDSW의 질산 용해액의 알카리화는 탄산염에 의한 알카리화가 불순물 제거 측면에서 보다 효과적이며, 탄산염 알카리화 (pH 약 9)에서 U과 공용해된 Ca, Al, Zn 및 Fe 등의 98±1%가 제거되었다. 그리고 불순물이 거의 제거된 알카리화 용액 (0.5 M H₂O₂ 첨가)의 산성화 (pH 약 3) 에서 U의 99% 이상을 회수할 수 있어 TDSW로부터 U을 선택적으로 제거/회수할 수 있었다.

중심단어 : 우라늄 슬러지, 고체폐기물, 질산용해, 탄산염 용해, 알카리화, 산성화

*Corresponding Author. E-mail: nehlee@kaeri.re.kr, Tel: +82.42.868.4780

1. 서론

우리 연구원의 우라늄 (Uranium : U) 변환시설 (conversion plant, 생산 규모 : 100 Mt/년)은 1982년 준공되어 1993년 휴지신고까지 총 320 Mt의 UO_2 분말을 생산하여 월성발전소에 공급하였으며 [1], 운영 중에 발생한 우라늄 함유 방사성 폐액은 석회 ($Ca(OH)_2$)로 침전 처리하여 석회침전물로 보관하고, lagoon에 저장되어 있던 우라늄 함유 방사성 슬러지는 2001년 우라늄 변환시설 환경복원 사업에 의해 이를 증발농축 가열처리 (약 $900^\circ C$)하여 안정한 분말 형태의 고체폐기물로 임시저장하고 있다 [2-5]. 이 중 우라늄 슬러지의 열분해 고체폐기물 (Thermal Decomposed Solid Waste of uranium-bearing sludge : TDSW)은 Fe_2O_3 , CaO , $Ca(OH)_2$ 등이 함께 공존하는 Na_2O-2UO_3 의 형태로 즉, U 이외에 다른 금속물질 (산화물 등)이나 무기성 물질 등과 혼합된 우라늄 혼합물 형태로 존재하고 있다고 보고되고 있다 [3,4]. 현재 약 260 드럼 (200 L) 정도가 저장되어 있으며 이의 방사능은 $4,700\sim 5,200$ Bq/g 정도이고, TDSW 내 함유된 우라늄의 무게 비 (weight ratio)는 약 13~18% 정도이다. 이는 우리나라 경주 처분장 (저준위 폐기물 처분장)의 인수 기준인 $3,700$ Bq/g를 [6] 초과하고 있어 이를 직접 이관하여 처분할 수 없으며, 처분 단가 또한 처분용기 200 L 드럼 당 약 850 만원 이상이 고려되고 있어 [7], 이를 처분장의 반입기준을 만족시키면서 모두를 처분장에 처분할 경우 (방사능 준위를 감소시키기 위하여 청결한 토양으로 1:1의 비율로 희석시킨다고 가정하고, 처분용 시멘트 고화체 제조를 위하여 시멘트와 TDSW의 혼합 비율을 1:1로 가정할 경우 총 처분 드럼 수는 약 1,040 드럼) 많은 예산이 소요될 것으로 보여 처분 용량의 저감화 및 비용절감 차원에서 TDSW로부터 U를 제거/회수 처리가 필요한 실정이다.

우라늄과 다양한 용해성/불용해성 불순물 원소가 공존하고 있는 TDSW로부터 U의 제거/(회수)는 우선 TDSW의 효율적인 용해가 무엇보다도 중요하다. 용해법으로는 일반적으로 질산 용액에 의한 용해가 주로 적용되고 있으나 [8,9], 요즘은 고염기성 탄산염 용액에서 U를 선택적으로 산화 용해시키는 방법 등도 제시되고 있다 [10-12], 그러나 TDSW로부터 우라늄을 용해하거나 또는 침전하여 U를 제거/회수하는 연구는 지금까지 TDSW 자체를 모두 버리는 폐기물로 간주하였기 때문에 이에 대한 연구는 거의 수행되지 않은 실정이다.

따라서 본 연구는 우선 우리 연구원에 저장 중인 TDSW를 대상으로 각각 질산 용액 및 탄산염 용액에서 각

원소의 용해 거동을 파악하고, U과 공존 불순물과의 용해능을 평가한다. 그런 다음 U과 함께 용해된 다양한 성분의 불순물이 함유된 용액으로부터 알칼리화 (alkalization)에 의한 불순물의 침전 제거능을 비교하고, 산성화 (acidification)에 의한 U의 선택적 침전능을 각각 고찰하여 TDSW로부터 U를 선택적으로 제거/회수 처리하는 기술을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 우라늄 함유 열분해 고체폐기물 (TDSW)

TDSW 내 우라늄과 공존 불순물의 성분 및 조성은 Table 1과 같으며, 이는 XRF (X-Ray Fluorescence spectrometer, RIX2100, Rigaku)에 의해 측정된 TDSW 내 Na에서 U까지 측정된 농도 중에서 U의 함량과 MCA (Multi-Channel Analyzer, OXFORD TENNELEC TC702, HPGe detector)에 의해 측정된 TDSW 내 우라늄 (^{235}U , 185.7 KeV)의 함량을 서로 표준화하여 얻었다. 특징은 상당량의 U (기타 Fe, Ca, Si, Na 등이 공존)이 함유되어 있으며, 방사성폐기물의 부피 감용차원이나 향후 처분을 위한 기준을 만족시키기 위해서 U의 제거나 또는 회수가 필요하다.

2.2 실험 방법

모든 실험은 TDSW를 대상으로 $25\pm 1^\circ C$, 400 rpm에서 회분식으로 수행하였다. 용해는 TDSW 2 g (200~400

Table 1. Composition and concentration of TDSW

Element	wt (%)	Element	wt (%)
Na	3.22	Mn	0.15
Mg	0.22	Fe	4.63
Al	1.21	Ni	0.06
Si	3.32	Cu	0.02
P	0.56	Zn	0.11
S	0.17	As	0.002
K	0.66	Sr	0.04
Ca	12.4	Zr	0.27
Ti	0.08	U	13.5
Cr	0.06	C, H, O etc.	59.3

mesh)을 정확히 화학저울 (Chemical balance, Precisa XT320M, Precisa Instruments Ltd.)로 칭량하여 각 실험 조건에 맞추어 준비한 질산 및 탄산염 용액 30 mL에 첨가한 후 온도, 교반속도 및 시간 조절이 가능한 다중교반기 (Multi hot plate stirrer, Super Nuova Multiplace, Barnstead/thermolyne)를 이용하여 각각 4 시간 동안 용해하였다. 한편 알칼리화 침전은 1 M 질산으로 용해한 용해액을, 산성화 침전은 알칼리화 용액 (Na₂CO₃에 의해 pH 약 9로 조정)을 대상으로 각각 다중교반기를 이용하여 각각의 침전 실험 조건에서 2 시간 동안 수행하였다. 그리고 각 원소의 용해 농도 및 침전율은 용해 및 침전이 종료된 후 원심분리기 (Hanil-3, 한일 산업사)로 고-액 분리하여 용해액 (dissolving solution) 및 침전 상등액 (supernatant) 내 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 측정하였다. 실험에 사용한 시약 (HNO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃, H₂O₂, NaOH 등)은 모두 특급시약 (Alfa Aesar, Acros Organics, Aldrich 등에서 구입)으로 추가의 정제과정 없이 직접 사용하였다.

2.3 분석

질산 및 탄산염 용해액, 그리고 알칼리화 및 산성화 침전 상등액에 함유되어 있는 U과 Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Na, Ni, P, Si, Zn 등의 농도 분석은 AA (Atomic Absorption spectrophotometer, PerKinElmer, PinAAcle 900F)로 측정된 Na를 제외하고는 모두 ICP (Inductive Coupled Plasma Spectrophotometer, ISA Jobin-Yvon JY 50P and JY 38 Plus)를 이용하여 수행하였다. 용액의 pH는 pH meter (ORION 820A+, Thermo Electronic Corporation)을 이용하여 분석하였으며, 산성화 침전물의 광물상 분석은 XRD (X-Ray Diffractometer, D/MAX 2500H, Rigaku)로, 침전물의 형상 및 입도분석은 SEM (Scanning Electron Microscope, SNE 4500M, SEC)으로, 그리고 TDSW 내 우라늄의 방사능 측정은 MCA로 각각 측정하였다.

각 원소의 침전율 (precipitation yield, *P*)은 식 (1)에 의해서, 그리고 TDSW의 용해율 (DTDSW)과 TDSW 내 U의 용해율 (*D*_{TDSW-U})은 각각 식 (2)에 의해서 계산하였다.

$$P(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$D_{TDSW} = \frac{(W_i - W)}{W_i} \times 100, D_{TDSW-U} = \frac{(M_i - M)}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

여기서 *C_i* 및 *C_f*는 각각 용해액 (질산/탄산염) 및 침전 상등액 (알칼리화/산성화)에 존재하고 있는 각 금속이온의 농도 (mg/L)을 의미한다. 그리고 *W_i* 및 *W*는 각각 TDSW 초기 량 및 여과 건조한 불용해 TDSW의 량 (g)을 의미하며, *M_i* 및 *M*은 각각 MCA로 측정된 TDSW 내 함유된 초기 U의 농도 (countor) 및 여과 건조한 불용해 TDSW 내 U의 농도를 의미한다.

3. 결과 및 토의

3.1 TDSW의 용해

Fig. 1은 질산 농도에 따른 TDSW (초기 방사능 : 4,743 Bq/g) 내 함유량이 비교적 큰 원소들의 용해농도이다. 질산농도 증가에 따라 증가하고 있으며, 약 1 M 이상 (8 M 까지)에서는 거의 비슷하게 U은 8500~9000 mg/L, Al은 750~770 mg/L, Ca은 8100~8500 mg/L, Cr은 20~30 mg/L Fe는 1750~1900 mg/L, Mg는 70~85 mg/L, Na은 1400~1500 mg/L, P는 450~470 mg/L, Si는 24~28 mg/L, Zn는 40~56 mg/L가 각각 용해되었다. 그리고 본 그림에는 나타내지 않았으나 Mo, Ni 등은 8 M 질산 용해에서도 10 mg/L 이하로 거의 용해되지 않고 있다.

Fig. 2는 용해 용매에 따른 TDSW의 용해 거동을 비교하기 위한 것으로 0.5 M Na₂CO₃-*x*M H₂O₂ 계에서 H₂O₂의 농도에 따른 각 원소의 용해 농도이다. 용해원소로는 질산 용해와는 다르게 U과 P만의 용해되고, 기타 Al, Ca, Fe, Mg, Zn 등은 Mg (약 2 mg/L)를 제외하고는 1 mg/L 이하로 거의 용해되지 않았으며, 이외에도 Cr, Ni, Mo도 모두

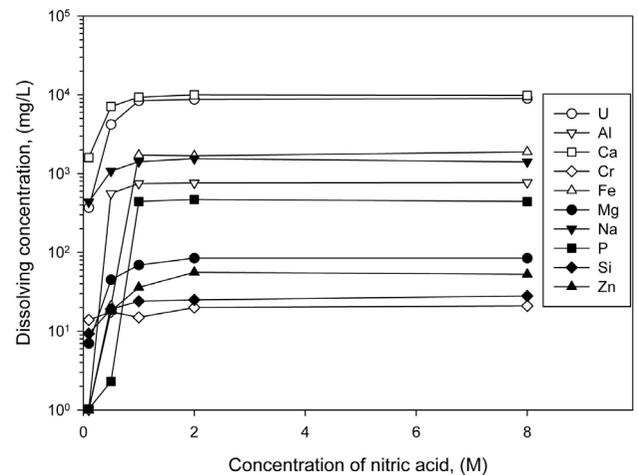


Fig. 1. Dissolving concentration of each element with concentration of nitric acid.

1 mg/L 이하로 거의 용해되지 않았다. U의 경우 H_2O_2 농도 증가에 따라 0.5 M 까지는 증가하다가 0.5 M 이상에서는 약 1500~1800 mg/L로 거의 일정하게 용해되었으며, 이는 질산에 의한 용해농도의 약 18~21% 수준이다. 반면에 P는 H_2O_2 농도에 따라 다소 증가하는 경향이나 증가량은 크지 않으며, H_2O_2 가 없는 용액에서도 약 50 mg/L 정도가 용해되었다. Fig. 3은 UO_2 의 용해 시 용해량 및 용해 속도가 빠른 것으로 보고되고 있는 $NaHCO_3$ 에 의한 용해로 [13], 0.5 M Na_2HCO_3 -x M H_2O_2 계에서 H_2O_2 의 농도에 따른 각 원소의 용해 농도이다. 용해원소로는 Na_2CO_3 와 같이 U, P 및 Mg (2~3 mg/L)이었으며, 용해 농도는 Na_2CO_3 와 거의 비슷하였다. 이로부터 TDSW의 용해는 우

라늄의 용해율이 큰 질산 용해가 탄산염 용해보다 더 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 TDSW의 질산 용해 시 최적의 질산 농도 및 m/V 비 (=TDSW의 량/용액의 부피)을 결정하기 위한 것으로, 질산 농도 및 V/m 비에 따른 TDSW의 용해율 및 TDSW 내 함유 U의 용해율을 나타내었다. 질산 농도의 영향은 1 M 까지는 TDSW의 용해율 및 U의 용해율이 급격히 증가하나 1 M 이상에서는 거의 일정하게 유지되고 있다. 반면에 m/V 비의 영향은 약 m/V=0.08 까지는 거의 일정 (TDSW 내 U의 용해율 99% 이상, TDSW 용해율은 70wt% 이상) 하다가 이후 급격히 감소하고 있다. 이로부터 TDSW의 질산 용해는 질산 농도는 1 M, m/V 비

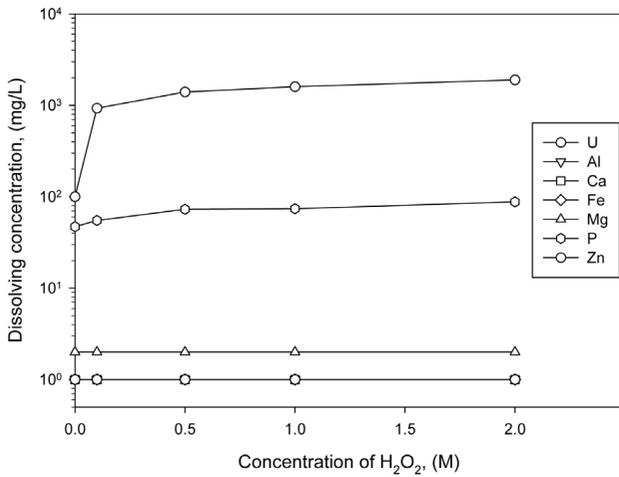


Fig. 2. Dissolving concentrations of each element with concentration of H_2O_2 in 0.5 M Na_2CO_3 -xM H_2O_2 system.

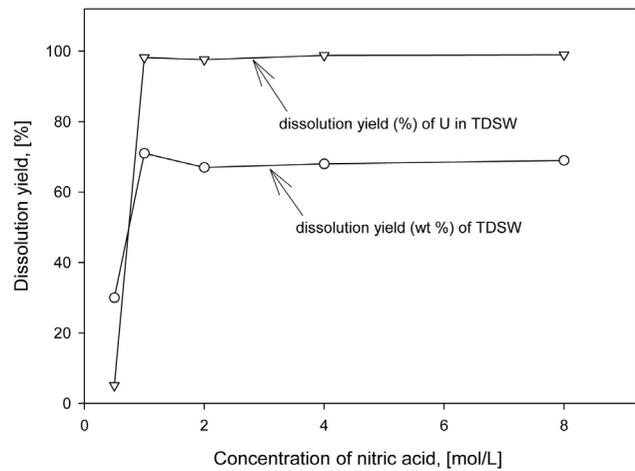


Fig. 4. Dissolution yields of TDSW and U with concentration of nitric acid.

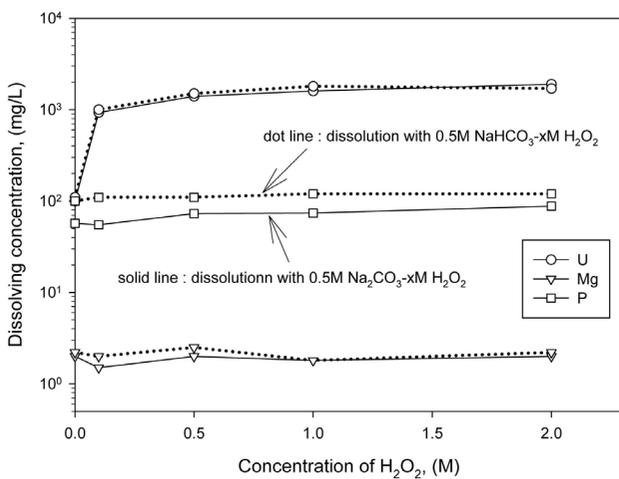


Fig. 3. Dissolving concentrations of each element with concentration of H_2O_2 in 0.5 M $NaHCO_3$ -xM H_2O_2 system.

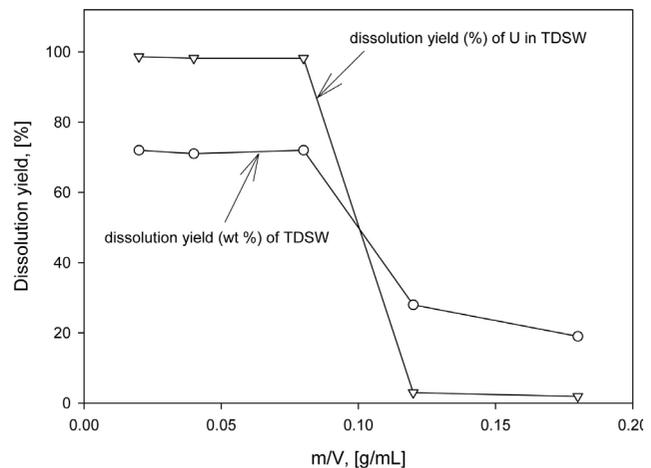


Fig. 5. Dissolution yields of TDSW and U with ratio of the weight of TDSW to volume of dissolving solution.

는 약 0.067 (2 g/30 mL) 에서 수행하였다.

3.2 TDSW 질산 용해액의 알칼리화 (alkalination)

Fig. 6은 1M HNO₃에 의한 TDSW 용해액에 NaOH를 첨가하여 알칼리화 할 경우 용액 내 pH 변화에 따른 각 원소의 침전율이다. Ni과 Na는 각각 1 M 질산 용해액 내 용해농도가 적어 (5 mg/L 이하), Na는 pH 조절을 위한 NaOH의 첨가로 이들 원소는 고려하지 않았다. Si를 제외한 U 및 Al, Ca, Fe, Mg, Zn 등 모든 원소는 pH 증가에 따라 가수분해 (hydrolysis)에 기인하여 침전율이 증가하고 있고, pH 9 이상에서는 96~100% 정도가 침전되고 있는데 반하여 Si는 높은 pH 영역에서 용해도가 커 [14,15] 거의 침전되지 않고 있다. 특히 U의 경우 낮은 pH 영역에서는 용액 중에 U과 상당량의 불순물 (Ca, Al 등)이 공존하고 있으며, 높은 pH 영역에서는 침전물에 U과 대부분의 불순물이 공침되므로 NaOH에 의한 알칼리화로는 불순물을 효과적으로 제거할 수 없음을 알 수 있다. 그리고 0.5 M H₂O₂가 첨가될 경우 pH에 무관하게 낮은 pH 영역에서도 거의 99% 이상이 침전되고 있다. 이는 낮은 pH 영역에서도 U이 식(3)과 같이 UO₄로 침전되기 때문이지만 [16], 이 또한 침전물에 U과 상당량의 불순물 (Fe, Al, Ca 등)이 공침되어 있다.

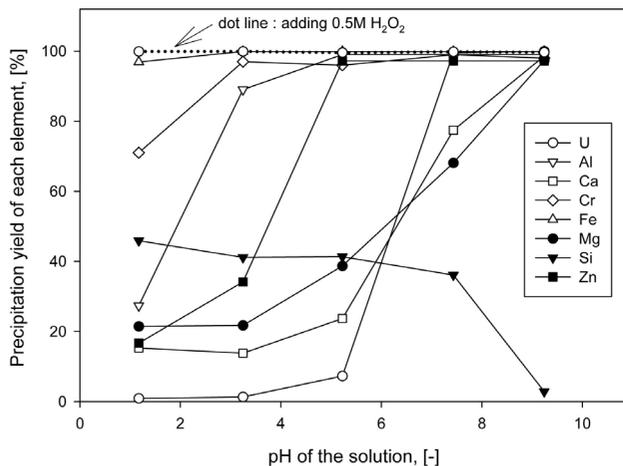
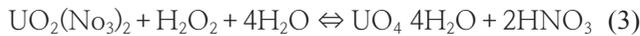


Fig. 6. Precipitation yields of each element with change of pH of the solution by a NaOH alkalization in the 1 M nitric acid dissolving solution of TDSW.

Fig. 7은 TDSW 용해액에 Na₂CO₃를 첨가하여 알칼리화할 경우 용액 내 pH 변화에 따른 각 원소의 침전율이다. pH 증가에 따라 침전율이 감소하는 U과 Cr, Si를 제외한 Al, Fe 등은 pH에 영향 없이 99% 정도 침전되며, Ca, Mg, Zn 등은 pH 증가에 따라 침전율이 급격히 증가하고 있다. 특히 pH 9 이상에서는 Al, Ca, Fe, Mg, Zn 등이 96~99% 침전되고 있는데 반하여 U과 Si는 1% 이하, Cr은 약 65%가 침전되었다. 이는 고염기성의 Na₂CO₃ 탄산염 용액에서 U이 용해도가 큰 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 상태로 존재하며 [16], 산화 가 2가 (Ca, Zn, Mg) 및 3가 원소 (Fe, Al 등)는 용해도가 낮은 금속 탄산염 화합물 (M²⁺ + CO₃²⁻ ⇌ MCO₃) 이나 금속 수산화물 (M³⁺ + 3CO₃²⁻ + 3H⁺ ⇌ M(OH)₃ + 3CO₂) 형태로 [17] 침전된데 기인하는 것 같다. 이로부터 Na₂CO₃에 의해 pH 9 정도로 알칼리화하면 용액 내 대부분의 Si와 일부분의 Cr이 U과 공존하나, 초기 질산 용해액 내 Cr, Si의 용해농도가 각각 20~30 mg/L임을 고려하여 볼 때 U의 농도 8,500 mg/L에 비하여 매우 미미하여 별 문제 없이 U과 함께 공용해된 불순물을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다.

3.3 우라늄의 산성화 침전 (acidification)

Fig. 8(a)는 pH 9까지 탄산염으로 알칼리화한 용액에 0.5 M H₂O₂를 첨가한 후 질산으로 산성화 (acidification)할 경우 용액 내 pH 변화에 따른 U 및 Al, Ca, Cr, Si의 침전율이다. 여기서 Al, Ca는 탄산염 알칼리화 단계에

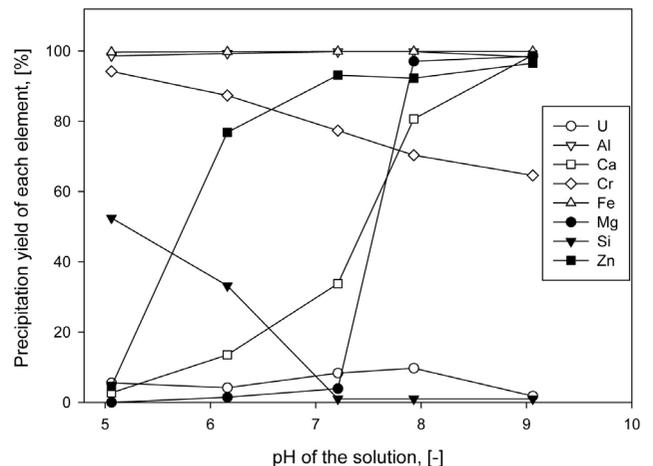


Fig. 7. Precipitation yields of each element with change of pH of the solution by a Na₂CO₃ alkalization in the 1 M nitric acid dissolving solution of TDSW.

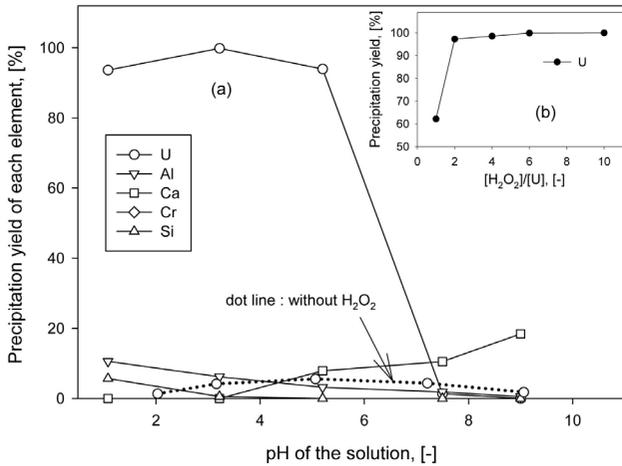
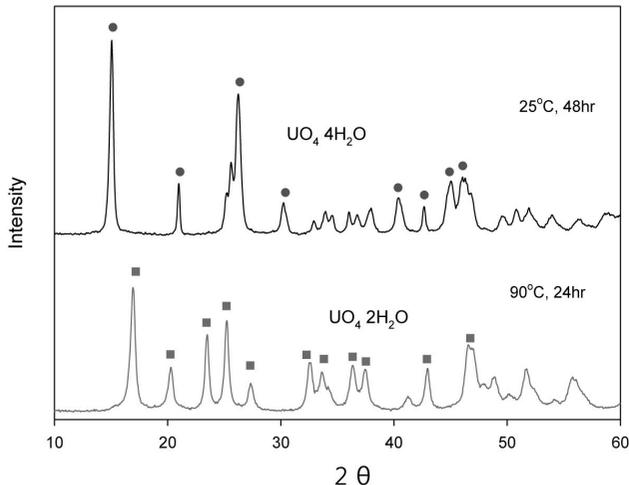
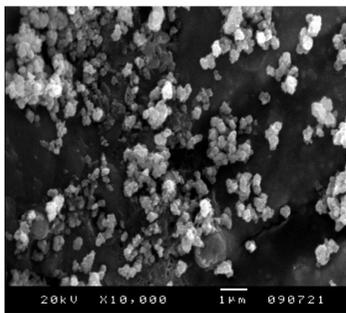


Fig. 8. Precipitation yields of each element with change of pH of the solution by an acidification with HNO₃ in Na₂CO₃ alkali solution (pH about 9) adding H₂O₂.



(a) XRD spectra



(b) SEM photography

Fig. 9. XRD spectra (a) and SEM photography (b) of the precipitate formed by an acidification of pH 3.1 from a Na₂CO₃ alkali solution (pH about 9) adding H₂O₂.

서 거의 모두 침전되나, 초기 용해액 내 농도가 각각 748 mg/L, 8,050 mg/L로 높아, pH 9의 알카리화 용액에 각각 13 mg/L, 106 mg/L 정도가 U과 함유되어 있어 이들을 함께 고려하였다. U의 경우 pH 약 5까지는 94~99% 침전되다가 이 이상에서는 급격히 감소하여 pH 8~9에서는 거의 침전이 일어나지 않고 있다. 이는 pH 8 이상의 탄산염계에서 U의 용해도가 매우 크기 때문이다 [18,19]. 그리고 U과 공존하고 있는 Al, Ca, Cr, Si 등은 Ca을 제외하고는 pH가 증가함에 따라 거의 침전이 일어나지 않으며, pH 3.1에서 Al은 약 6%, Ca, Cr, Si 등은 1% 이하로 침전되어 U (99% 침전)과 공존 불순물과의 분리가 가능하다. 그러나 H₂O₂를 첨가하지 않은 경우에는 pH에 무관하게 우라늄이 거의 침전되지 않고 있다. Fig. 8(b)는 탄산염 알카리화 용액 (pH 약 9)에 첨가되는 H₂O₂의 농도를 결정하기 위하여 시약급의 UNH (uranyl nitrate hexahydrate)를 1 M 질산에서 용해하고 Na₂CO₃로 알카리화 후 [H₂O₂]/[U] 농도비에 따른 U의 산성화 (pH 2.8~3.3) 침전율이다. U을 99% 이상 침전회수하기 위해서는 [H₂O₂]/[U] 비가 4 이상이 효과적이다.

Fig. 9(a)은 Fig. 8의 pH 3.1에서 얻어진 산성화 침전물의 건조 조건에 따른 XRD 자료로 25°C에서 48시간 건조하면 UO₄·4H₂O (JSPDS 49-1821, studtite)로, 90°C에서 24시간 건조하면 UO₄·2H₂O (JCPDS 35-0571, metastudtite)로 나타났다. 그리고 Fig. 9(b)는 산성화 침전물의 SEM 사진으로 구형 입자 모양 (평균입자 크기는 약 0.62 µm) 이었다.

Fig. 10은 상기 결과를 근간으로 한 TDSW로부터 U을 분리하기 위한 공정 흐름도로 (TDSW의 질산 용해 → 탄산염 알카리화에 의한 공용해 불순물의 침전 제거 → 과산화수소 첨가 산성화에 의한 U의 침전회수 등), 각 단계별 TDSW 함유 원소의 용해농도 및 침전율은 Fig. 11과 같다. U 관점에서 검토하면 1 M 질산용액에 용해할 경우 U의 용해 농도는 약 8,500 mg/L이며 (TDSW 내 U이 99% 용해), 이때 U은 UO₂⁺² 형태로 용해된다. 이를 Na₂CO₃에 의한 알카리화 침전 (pH 9)에서는 U과 Si 및 일부분의 Cr, Mo를 제외하고 질산 용해 시 함께 용해된 Al, Ca, Fe, Mg, Ni, Zn 등은 거의 침전물로 제거된다. 이때 U은 carbonate 이온과 착물 (complex)을 이루어 용해도가 높은 uranyl tricarbonate (UO₂(CO₃)₃⁻⁴)가 형성 된다 [16]. 마지막으로 탄산염 알카리화 용액에 0.25 M H₂O₂ ([H₂O₂]/[U]≈6)를 첨가하면 uranyl tricarbonate 보다 복잡하고 용해도가 높은 uranyl peroxocarbonate ([UO₂(O₂)_x(CO₃)_y]^{2-2x-2y}) 착물이 형성된다. [18,19] 이를 질산용액으로 산성화 (pH 2.9) 하면 질산

Table 2. Decontamination factor of each element with respect to uranium

U	Al	Ca	Fe	Mg	Si	Zn
1	1,477	1,539	849	68	20	36

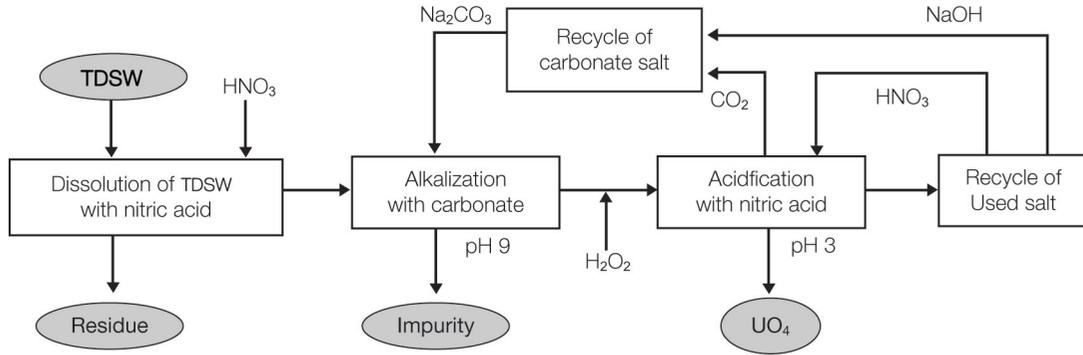


Fig. 10. Schematic diagram for selective removal (/recovery) of uranium from TDSW proposed by this study.

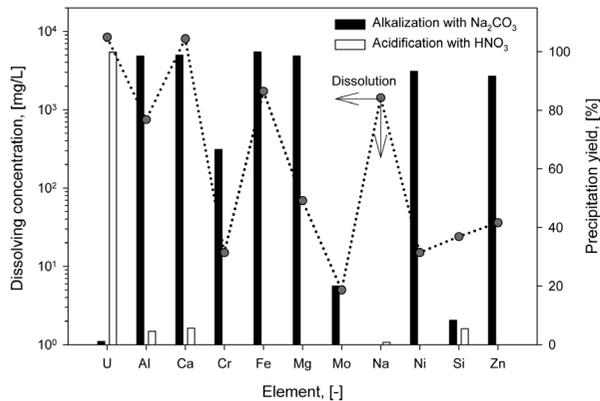
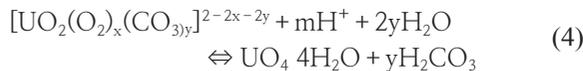


Fig. 11. Dissolving concentrations and precipitation yields of each element in the unit step of dissolution, alkalinization and acidification.

용액에 의해 탈탄산 (decarbonation)이 되어 산성화 되면서 U은 식(4)와 같이 $UO_4 \cdot 4H_2O$ ($K_{sp}=1.34 \times 10^{-3}$)로 침전되고 [20], carbonate 성분은 식 (5)와 같이 CO_2 로 방출되어 [21] U을 선택적으로 침전 제거/회수할 수 있다.



또한 각 불순물의 제염계수 (decontamination factor :

DF) 측면에서도 U과 미량의 Al, Ca, Si 등이 다소 공침되어도 Table 2와 같이 TDSW에 가장 많이 함유되어 있는 Ca, Fe, Al 등을 효과적으로 제거할 수 있어 별문제가 없을 것으로 보인다. 이때 제염계수 $DF = \frac{(C_{im}/C_U)_F}{(C_{im}/C_U)_P}$ 로 정의하였으며, C_{im} , C_U 및 C'_{im} , C'_U 는 각각 질산 용해액 (F : feed) 및 산성화 침전물 (P : product)에서의 각 불순물 원소의 농도와 U의 농도를 의미한다.

4. 결론

우라늄 변환시설 운영 중에 발생한 우라늄 함유 슬러지를 열처리한 고체폐기물 (TDSW)의 용해는 질산용해가 탄산염 산화용해 보다 효과적이었으며, 1 M 질산 용해의 경우 TDSW은 약 30wt%가 고체 잔류물로 불용해되었고, TDSW 내 함유 U은 99% 이상이 용해되었다. 이때 U 이외에도 상당량의 Al, Ca, Fe, Mg, Na, Zn 등이 함께 용해되었다. 불순물 제거를 위한 알카리화에서는 NaOH 보다는 U과 공용해된 불순물과의 분리가 양호한 Na_2CO_3 가 효과적이며, Na_2CO_3 에 의한 알카리화 (pH 9 정도)에서 공용해된 대부분의 불순물 (Al, Ca, Fe, Zn 등)이 침전 제거되었다. 한편 U의 선택적 회수를 위한 산성화 침전에서는 탄산염 알카리화 용액에 과산화수소를 첨가하지 않을 경우 산성화에 의한 U의 침전이 이루어지지 않았으

며, 0.5 M H₂O₂ 첨가 및 pH 약 3 까지 산성화할 경우 99% 이상의 U을 UO₄로 침전 회수할 수 있었다. 이때 침전물은 UO₄·4H₂O 형태였다. 그리고 TDSW의 질산용해 → 탄산염 알카리화에 의한 공용해 불순물 침전 제거 → 과산화수소 첨가 및 산성화에 의한 U의 침전회수 과정을 순차적으로 거쳐 효과적으로 TDSW로부터 U을 선택적으로 제거/회수할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구 결과입니다.

REFERENCES

- [1] J.H. Park, E.H. Kim, J.J. Park, T.J. Kim, W.M. Jung, K.C. Jung, J.H. Choi, and I.S. Chang, "Improvement of reconversion process for nuclear fuel", KAER/RR-1005/90 (1991)
- [2] E.H. Lee, K.Y. Lee, D.Y. Chung, K.W. Kim, K.W. Lee and J.K. Moon, "Removal of uranium from U-bearing lime precipitate using dissolution and precipitation methods", J. Korean Radioact. Waste Soc., 10(2), pp.77-85 (2012)
- [3] D.S. Hwang, K.I. Lee, Y.D. Choi, S.T. Hwang, and J.H. Park, "Characteristics of lagoon sludge waste generated from an uranium conversion plant", J. Radioanal. Nucl. Chem., 260(2), pp.327-333 (2004).
- [4] J.H. Oh, D.S. Hwang, K.I. Lee, Y.D. Choi, S.T. Hwang, J.H. Park, and S.J. Park, "Stabilization of uranium sludge from a conversion plant through thermal decomposition", J. Ind. Eng. Chem., 12(5), pp.682-688 (2006).
- [5] J.H. Oh, D.S. Hwang, K.I. Lee, Y.D. Choi, S.T. Hwang, J.H. Park, S.J. Park, "Thermal decomposition and stabilization of the lagoon sludge solid waste after dissolution with water", J. Korean Radioact. Waste Soc., 3(3), pp. 249-256 (2005).
- [6] "Regulation for the receiving of low- and intermediate radioactive waste", Korea Radioactive Waste Management Corporation (2009).
- [7] "Regulation on the standards to estimate the cost of radioactive waste disposal and spent fuel management", Ministry of Knowledge Economy, Prescription No. 2011-197 (2011).
- [8] International Atomic Energy Agency report, "Minimization of waste from uranium purification, enrichment and fuel fabrication", IAEA-TECDOC-1115, (1999).
- [9] D.W. Shoesmith, "Used fuel and uranium dioxide dissolution studies- review", NWMO TR-2007-03, Nuclear Waste Management Organization, (2008).
- [10] K.W. Kim, D.Y. Chung, H.B. Yang, J.K. Lim, E.H. Lee, K.C. Song, and K. Song, "A conceptual process study for recovery of uranium alone from spent nuclear fuel by using high-alkaline carbonate media", Nucl. Tech., 166, pp.170-179 (2009).
- [11] K.W. Kim, J.T. Hyun, E.H. Lee, G.I. Park, K.W. Lee, M.Y. Yoo, K.C. Song, and J.K. Moon, "Recovery of uranium from (U,Gd)O₂ nuclear fuel scrap using dissolution and precipitation in carbonate media", J. Nucl. Mat., 418, pp.93-97 (2011).
- [12] C.F.V. Mason, W.R. J.R. Turney, B.M. Thomson, N. Lu, P.A. Longman, and C.J. Chisholm-Brause, "Carbonate leaching of uranium in contaminated soils", Environ. Sci. Tech., 31(10), pp.2707-2711 (1997).
- [13] N. Asanuma, H. Tomiyasu, M. Harada, Y. Ikeda, and S. Hasegawa, "Anodic dissolution of UO₂ in aqueous alkaline solutions", J. Nucl. Sci. Tech., 37(5), pp.486-488 (2000).
- [14] B. Hamrouni and M. Dhahbi, "Analytical aspects of silica in saline waters- application to desalination of brackish waters", Desalination 136, pp.225-232 (2001).
- [15] C.F. Baes, JR. and R.E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Robert E. Krieger Pub. Company, Malabar, Florida (1986).
- [16] R.C. Merritt, "The extractive metallurgy of uranium", Colorado school of Mines Research Institute, US

- Atomic Energy Commission (1971).
- [17] S.M. Pepper, L.F. Brodnax, S.E. Field, R.A. Zehnder, S.N. Valdez, and W.H. Runde, "Kinetic study of the oxidation dissolution of UO_2 in aqueous carbonate media", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, pp.8188-8193 (2004).
- [18] K.W. Kim, Y.H. Kim, SY. Lee, J.W. Lee, K.S. Joe, E.H. Lee, J.S. Kim, K. Song, and K.C. Song, "Precipitation Characteristics of Uranyl Ions at Different pHs Depending on the Presence of Carbonate Ions and Hydrogen Peroxide", *Environ. Sci. Tech.*, 43, pp.2355-2361 (2009).
- [19] J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th Edition, McGraw-Hill Book Company (1979).
- [20] P.C. Debets, "X-ray diffraction data on hydrated uranium peroxide", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, pp.727-730 (1963).
- [21] K.W. Kim, Y.H. Kim, E.H. Lee, K. Song, and K.C. Song, "Study on electrolytic recoveries of carbonate salt and uranium from a uranyl peroxy carbonato complex solution generated from a carbonate-leaching process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, pp.2085-2092 (2009).