

## 초임계 이산화탄소를 이용한 우라늄 폐촉매 제거 연구

### Elimination of Uranium Catalysts Using Supercritical CO<sub>2</sub>

박 광현<sup>1)</sup>, 고 문성<sup>1)</sup>, 김 홍두<sup>1)</sup>, 김 학원<sup>1)</sup>, Nobuaki Sato<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>경희대학교 청정제염연구실

<sup>2)</sup>일본 동북대학교

#### 요 약

우라늄 함유 폐촉매에서 우라늄을 초임계 이산화탄소와 TBP-질산 혼합용액으로 추출하였다. 폐촉매내 우라늄은 균질하게 분포되어 있고, 폐촉매는 고령토에 섞여있다. 초임계 이산화탄소에 TBP-질산 킬레이트를 넣은 혼합용액으로 우라늄을 직접 제거할 수 있는 원리를 검토하고, 이를 이용하여 폐촉매에서 우라늄을 제거하는 실험을 수행하였다. TBP-질산-이산화탄소 혼합용액으로 폐촉매 표면 우라늄 추출이 가능함을 확인할 수 있었다. 불산-질산 용액으로 폐촉매를 녹인후 건조시킨 시편에서 TBP-질산-이산화탄소 혼합용액으로 우라늄을 추출하여 제거하였다. 90%이상의 우라늄이 폐촉매 함유 고령토에서 제거되었다. 본 기술을 이용하면 폐촉매에서 우라늄을 매우 적은 폐기물을 발생시키면서 제염할 수 있다.

#### Abstract

The uranium in the waste catalysts was removed by the extraction using a solution of supercritical CO<sub>2</sub> containing TBP-nitric acid. Uranium was found to be distributed uniformly in glass catalysts, and the catalysts were disposed as a mixture with diatomaceous earth filter aids. The solution of supercritical CO<sub>2</sub> containing TBP-nitric acid compound was found to be able to extract the uranium on the surface of the catalysts. Dried specimen was prepared after the treatment of dissolution into HF-nitric acid mixture, and uranium extraction test on the dried specimen was performed. More than 90% of uranium was removed. This technique can remove uranium from the waste catalysts effectively with the small amount of wastes.

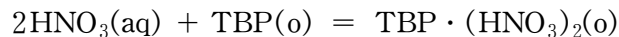
## 1. 서론

감손 우라늄(depleted uranium -DU)은 핵연료 제작시 필요한 농축과정에서 발생되는 우라늄이다. 현재 수십만톤의 육불화우라늄(UF<sub>6</sub>) 형태의 감손우라늄이 미국에 저장되고 있는데, 부식성과 승화성이 강해 장기적 처분 및 이용방법에 대한 관심이 높아지고 있다. 현재, 감손우라늄은 방사선 차폐체로, 그리고 포탄과 총알의 탄두로 사용되고 있는데, 최근에는 감손우라늄을 화학촉매로 사용하는 방안이 고려되고 있다[1]. 우라늄 산화물은 휘발성 유기오염물(volatile organic compounds-VOC)의 산화에 매우 좋은 촉매로 사용되고, 기타 유기화합물 합성에도 촉매로 사용될 수 있다고 알려져 있다. 미국 Kentucky주의 Sud-Chemie Inc.에서 제작한 감손우라늄 촉매는 아크릴로나이트릴의 유기합성에 사용되고 있는데, 사용후의 폐촉매 처리에 많은 어려움을 겪고 있다. 우라늄 폐촉매는 고령토 필터로 걸러져 함께 보존되고 있는데, 이 혼합물에서 우라늄을 추출하거나, 아니면 장기 보존이 가능하게 처리할 필요가 있다. 본 연구에선, 고령토와 섞여있는 우라늄 폐촉매의 장기 저장을 위한 표면 우라늄을 제거하는 방법과 폐촉매를 녹여 우라늄을 추출하는 방법에 대하여 논하고, 실험결과를 바탕으로 폐촉매 처리 가능성에 대하여 알아보하고자 한다.

## 2. 원리

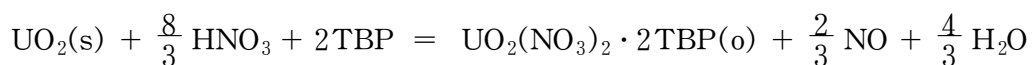
가. 이산화탄소를 이용한 고체 UO<sub>2</sub>의 직접 용해 추출.

이산화탄소에 TBP-HNO<sub>3</sub>의 혼합물을 녹여 산화우라늄 주위로 흘리면, 산화우라늄을 이산화탄소에 직접 녹여 추출할 수 있다. 질산과 TBP는 아래와 같은 반응으로 킬레이트 화합물을 형성하며, 이 또한 이산화탄소에 잘 녹을 수 있다[2].



Enokida는 TBP-질산 킬레이트( TBP · (HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)의 용해도를 측정하였다[9]. 그림-2에 Enokida의 측정결과를 나타내었다. 킬레이트의 농도에 따라, 그리고 온도에 따라 용해도 곡선이 변화하고 있다. 대략 60℃이하에서, 170 기압 이상의 압력에선 생성된 킬레이트 화합물이 이산화탄소에 완전히 녹을 수 있음을 보여준다.

이산화탄소에 녹아있는 TBP-질산 킬레이트는 용액내에서 동적인 평형을 이루며 UO<sub>2</sub>와 아래와 같이 반응한다 [3].



여기서, U과 생성된 킬레이트,  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 는 위에서 언급하였듯이(그림-1 참조) 이산화탄소에 매우 잘 녹는다. 용액내에서 킬레이트 화합물과 질산, TBP의 평형에 용액에 함유된 습기(물)가 영향을 미칠 수 있으며, 생성된 킬레이트 자체에도 물이 발견된다[3]. 본 연구실에서 분자별 Bonding energy로 계산한 결과에도 생성된 킬레이트의 안정성을 높이기 위하여 물이 함유된다는 것을 밝혀내었다[4].

따라서, TBP-질산 킬레이트 화합물(  $TBP \cdot (HNO_3)_2$ )을 초임계 이산화탄소에 녹여  $UO_2$  주위로 흘러면,  $UO_2$ 를 직접 이산화탄소에 녹여낼 수 있다. 이 원리를 이용하여 최근에 일본에선 사용후 핵연료를 직접 이산화탄소에 녹여 재처리하는 방법(Super-Direx<sup>TR</sup>)을 미쓰비시사가 주축이 되어 교토대와 JAERI와 함께 개발하고 있다[5,6,7]. 이산화탄소를 사용할 경우 압력을 주요 변수로 사용할 수 있어, 공정 효율을 매우 높일 수 있다. Super-Direx 공정은 기존의 PUREX에 비해 매우 간단한 공정을 갖는다.

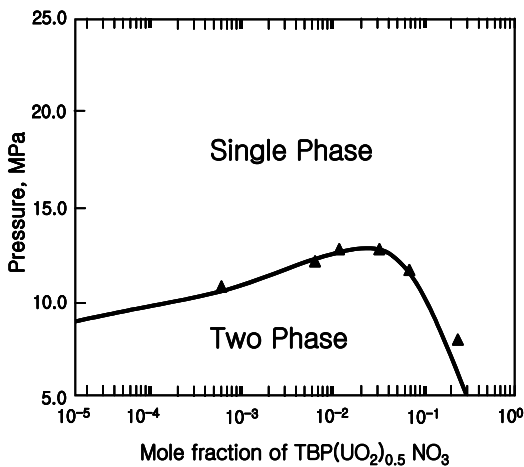


그림 1. U-질산기-TBP 킬레이트의 용해도 곡선[2].

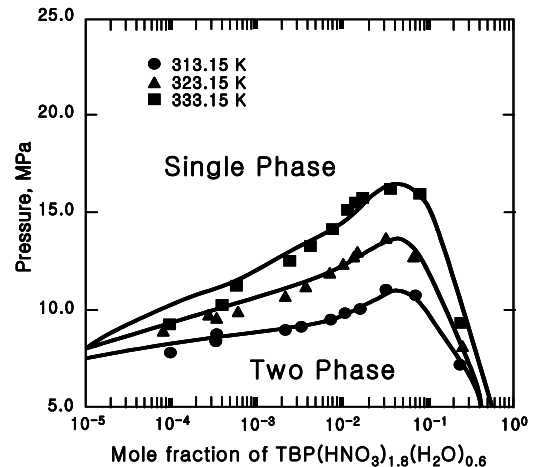


그림 2. TBP-질산기 킬레이트의 용해도 곡선[2].

### 3. 실험

#### 가. 우라늄 폐촉매

본 실험에서 고령토에 섞여있는 우라늄 폐촉매를 T기업으로부터 입수하여 시편으로 사용하였다. 사용된 촉매의 성분은 이산화규소, 45%; 산화안티모니, 25%; 우라늄, 5%; 그리고 산화철, 1%의 농도로 구성되어 있다. 이 촉매는 대략  $20\mu m$  이하의 직경의 구의 형태로, 반응조에서 부유하며 촉매반응을 일으키며, 사용된 촉매는 고령토 필터로 걸러 제거한다. 그림-3, 4에 우라늄 폐촉매를 전자주사현미경(SEM)으로 관찰한 사진을 나

타내었다. 완전한 구형태의 유리로 된 폐촉매를 볼 수 있다(그림-3 참조). 그리고, EDX의 결과로부터 폐촉매 속에 우라늄이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다 (그림-4 참조).

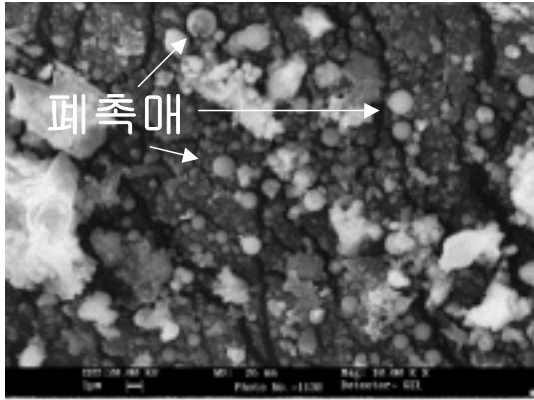


그림 3. 고령토 속의 우라늄 폐촉매 (SEM).

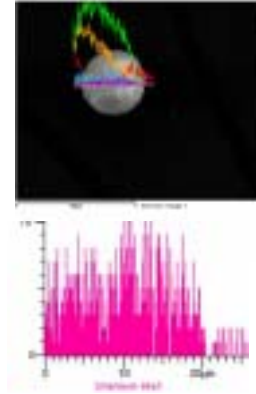


그림 4. 폐촉매속의 우라늄 분포.

#### 나. 우라늄 제거실험

‘우라늄 폐촉매 함유 고령토’를 완전히 건조시킨 후, 폐촉매에서 우라늄을 제거하는 실험을 수행하였다. 먼저, 건조된 ‘폐촉매 함유 고령토’에 TBP/HNO<sub>3</sub> 화합물을 초임계 이산화탄소에 녹여 우라늄 제거실험을 수행하였다. 이 경우, 폐촉매 표면의 우라늄이 주로 제거되게 된다. 두 번째 방법으로는 질산과 불산의 혼합용액에 ‘폐촉매 함유 고령토’를 넣고, 폐촉매를 완전히 용해시키고, 이를 건조시킨 후, TBP/HNO<sub>3</sub> 화합물을 초임계 이산화탄소에 녹여 우라늄을 추출하였다. 이 실험에 사용된 장치구성도는 아래와 같다.

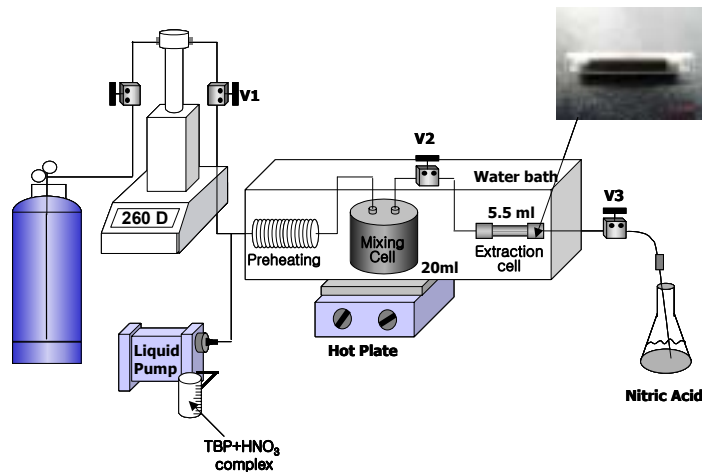


그림 5. 실험에 사용된 장치 구성도. 시편은 유리관에 담겨 추출로(extraction cell)에 삽입되어 있다.

ISCO 사의 260D syringe pump를 이용하여 이산화탄소를 압축하였으며, 아울러 추출 실험에서 이산화탄소의 유량도 syringe pump로 측정하였다. TBP와 65%농도의 질산을 혼합하여 TBP-질산 킬레이트 화합물(  $TBP \cdot (HNO_3)_2$  )을 준비하였고, 이를 액체 펌프를 이용하여 반응로에 주입할 수 있게 연결하였다. 혼합로(mixing cell)에서 이산화탄소 속에 TBP/ $HNO_3$  화합물을 완전히 용해시키도록 하였고, 이를 추출로에 넣어 시편에서 우라늄을 추출, 제거하였다. 우라늄 제거실험 전과 후의 우라늄 방사능량을 Ge계측기로 측정하여 우라늄 추출률을 구하였다.

### 3. 실험결과 및 논의

시편 속에 우라늄이 고르게 분포하고 있는 것으로 보아, 유리형태의 촉매속에 우라늄이 고르게 녹아 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 폐촉매 내부의 우라늄을 제거하기 위해서는 폐촉매를 완전히 용해시켜야 한다. TBP-질산 킬레이트 화합물이 함유된 이산화탄소는 유리성분의 폐촉매를 녹일 수 없으므로, 폐촉매로부터 우라늄의 완전한 추출은 불가능하다. 그러나 표면층의 우라늄의 제거는 가능하다. 초임계 이산화탄소와 함께 TBP-질산 화합물을 건조시킨 폐촉매 함유 고령토에 흘려 우라늄을 추출한 실험결과를 표-1에 나타내었다. Ge 계측기로 추출실험하기 전과 후의 U-235의 감마 방사능량을 측정하여 우라늄의 추출률을 구하였다. U-235의 감마선이 대략 20% 정도 감소되는 것을 알 수 있다. 추출후 시편을 다시 SEM으로 관찰한 결과, 폐촉매를 계속 관찰할 수 있었다. 이로부터 표면의 우라늄이 TBP-질산-이산화탄소 용액에 의해 추출될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

표 1. U-235 감마선 측정값에 의한 표면우라늄 추출률.

Peak Energy	143 KeV	163 KeV
실험 전 (counts/g)	1,995	1127
실험 후 (counts/g)	1551	955
감소률 (추출률)	22 %	15 %

불산(10%농도)과 질산(70%농도)을 1:3의 비율로 섞어 ‘폐촉매 함유 고령토’에 주입하고, 이후 Hood에서 건조시켰다. 건조후 고령토를 SEM으로 관찰하였다. 비교를 위해 불산-질산 혼합용액에 용해되기전, 후의 사진을 그림-6에 나타내었다. 고령토의 형태에 변화가 생기고, 모든 폐촉매가 녹은 것을 관찰할 수 있다.

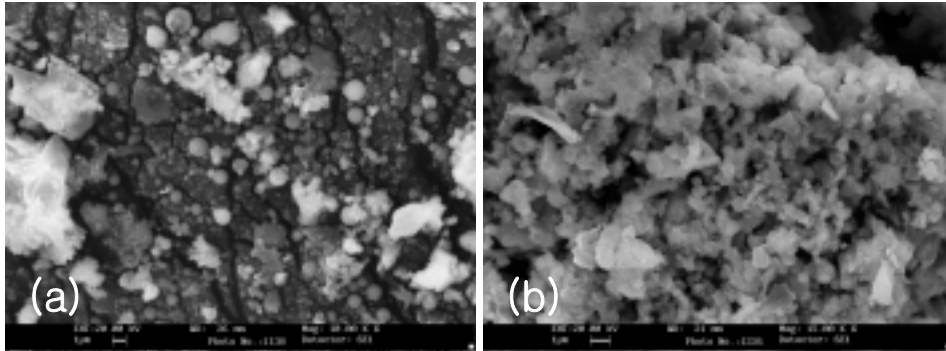


그림 6. 불산-질산 혼합용액에 폐촉매를 용해시키기 전(a)과 후(b)의 모습.

불산-질산 혼합용액을 완전히 건조시킨후 이 고령토에서 우라늄 추출실험을 수행하였다. 초임계 이산화탄소에 TBP-질산 화합물을 용해시켜 건조된 고령토에 흘려 우라늄을 추출하였다.

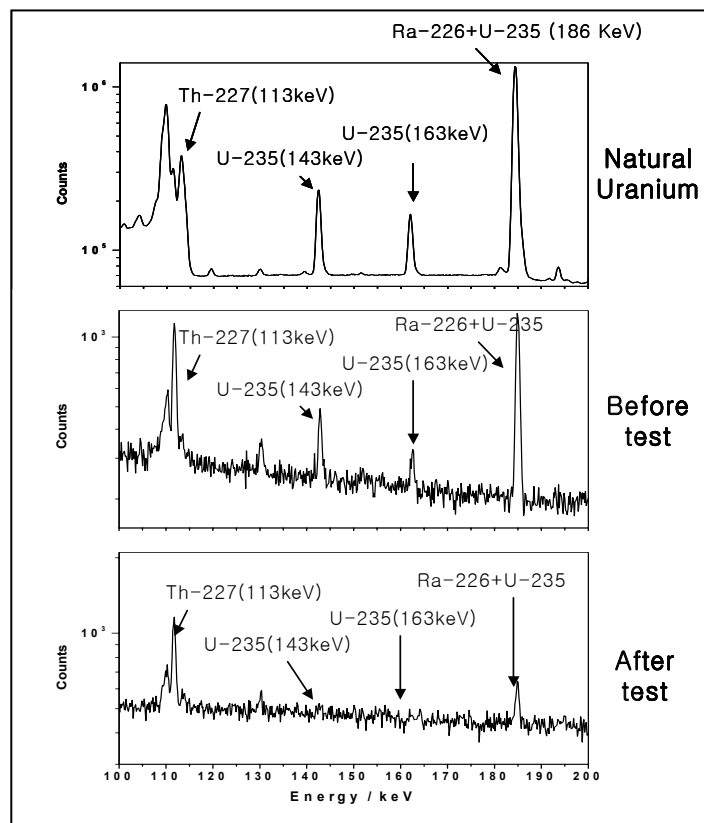


그림 7. 불산-질산에 처리된 폐촉매 함유 고령토의 측정된 감마선 스펙트럼. 천연 우라늄의 스펙트럼, 추출 실험 전의 처리된 고령토의 스펙트럼, 그리고 추출 실험후의 스펙트럼을 비교해 나타내었음.

실험전에 고령토를 Ge계측기로 감마선 스펙트럼을 측정하였고, 실험 후 동일한 조건에서 감마선 스펙트럼을 측정하였다. 실험 전후의 스펙트럼의 변화를 그림-7에 나타내었다. 참고로 천연우라늄의 감마선 스펙트럼을 나타내었고, 주요 핵종의 peak를 나타내었다. 우라늄 추출실험 후, U-235의 peak를 찾을 수 없었다. 측정효율을 대략 10%정도로 본다면, 적어도 90% 이상의 우라늄이 초임계 이산화탄소-TBP-질산 혼합용액에 의해 추출되어 제거된 것을 알 수 있다.

## 5. 결 론

TBP-질산 킬레이트 용액을 초임계 이산화탄소에 섞어 우라늄 함유 폐촉매에서 우라늄을 제거하는 실험을 수행하였다. 우라늄 함유 폐촉매에 우라늄이 고르게 분포하는 것을 SEM-EDX로 발견하였다. Ge 계측기를 이용하여 우라늄 추출률을 측정하였다. 처리가 안된 폐촉매에 TBP-질산-초임계 이산화탄소를 흘렸을 경우, 폐촉매 표면의 우라늄(약 20%)이 제거될 수 있는 것으로 나타났다. 불산-질산 혼합용액에 처리된 폐촉매의 경우 90% 이상의 우라늄이 TBP-질산-초임계 이산화탄소 용액에 추출되어 제거된 것으로 나타났다. 이 추출방법은 2차 폐기물을 근본적으로 발생시키지 않는 혁신적인 제염 방법으로 앞으로 폐촉매 처리에 유용하게 사용될 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기 사업, 국가 지정 연구실 사업 그리고 산업자원의 인프라 구축지원사업으로 수행된 연구임을 밝힙니다.

## 참고문헌

- [1] G.H.Hutchings, C.S.Heneghan, I.D.Hudson, S.H.Taylor, Nature 384 (1996) 341
- [2] Y.Enokida and I.Yamamoto, J. Nucl. Sci, Tech. sup. 3 (2002) 270
- [3] O.Tomioka, Y.Meguro, Y.Enokida, I.Yamamoto, Z.Yoshida, J. Nucl. Sci. Tech. 38 (2001) 1097
- [4] Y.Kim, H.Kim, K.Park, Bull. Korean Chem. Soc. 23 (2002) 1811
- [5] T.Shimada, S.Ogumo, N.Ishihara, Y.Kosaka, Y.Mori, J. Nucl. Sci. Tech. supp. 3 (2002) 757
- [6] O.Tomioka, Y.Meguro, S.Iso, Z.Yoshida, Y.Enokida, I.Yamamoto, J. Nucl. Sci. Tech. 38 (2001) 461
- [7] M.J.Carrott, B.E.Waller, N.G.Smart and C.M.Wai, Chem, Commun. (1998) 383