

초임계 이산화탄소를 이용한 U_3O_8 분말 제염 연구

Decontamination of U_3O_8 Powder Using Supercritical CO_2

신은미, 고문성, 박광현, 김학원, 김홍두
경희대학교 청정제염연구실

요 약

초임계 이산화탄소에 TBP-질산 혼합액을 첨가하여 U_3O_8 분말을 제염할 수 있는 원리를 설명하였다. View-cell내에 U_3O_8 powder를 넣어 실시간으로 비디오 카메라로 촬영하며 용해되는 과정을 관찰하였다. 먼저 U_3O_8 을 준비하기 위해 UO_2 를 $600^\circ C$ 에서 5시간 동안 산화를 시켰다. 고온 산화된 U_3O_8 을 초임계이산화탄소에서 TBP-질산 혼합액 3시간동안 반응 시켰다. 실험후 Ge-검출기로 분석해본 결과 사용된 6mg의 U_3O_8 분말중에 1.8mg 정도가 제염되었다. 종전의 UO_2 결과와는 다르게 제염효율이 작은 이유중 하나는 실험에 쓰인 U_3O_8 분말의 비표면적에 있다. 본 실험에 쓰인 U_3O_8 은 비표면적이 $0.5m^2/g$ 로써, 종전에 수행되었던 UO_2 분리실험에서 쓰인 U의 비표면적 $2\sim 3m^2/g$ 과 비교 할 때 매우 작은 값이라 할 수 있다. 그래서 U_3O_8 이 TBP-질산 킬레이트와 반응을 일으킬 수 있는 단면적이 줄어들는데, 이것이 용해 속도를 결정한다는 것을 알 수 있다.

Abstract

The principles for U_3O_8 powder decontamination with TBP- HNO_3 complex using supercritical CO_2 were explained. U_3O_8 specimens were inserted into a view-cell and the reaction was visionally observed by a video camera. U_3O_8 powder was made by the oxidation of UO_2 at $600^\circ C$ for 5 hours. The oxidated U_3O_8 was reacted with TBP- HNO_3 complex using supercritical CO_2 for 3 hours. The U_3O_8 (6 mg) was decontaminated about 1.8 mg. The efficiency of decontamination for U_3O_8 was lower than that for UO_2 because while the surface area of U_3O_8 was $0.5m^2/g$ while that for UO_2 was $2\sim 3m^2/g$. the surface area reacted with TBP- HNO_3 complex is factor for efficiency of decontamination.

1. 서 론

우라늄(U)은 핵연료재료로 사용되는 주요 원소이다. 우라늄이 원자력분야에 사용되기 위해

서 거치게 되는 주요 공정은 채광, 정련, 변환, 농축, 재변환, 그리고 소결 공정이 되며, 최종적으로 핵연료봉이 되어 사용된다[1]. 국내에서 경수로 핵연료 제조시 농축 육불화우라늄(UF_6)이 수입되며, 원자력연료(주)에서 핵연료로 가공된다. 재변환공정은 이전에는 습식공정이 사용되었으나, 현재는 건식공정으로 대체되어 원자력연료(주)에서 이산화우라늄이 대량으로 생산되고 있다. 핵연료봉이 될 때까지 사용되는 공정에서 배출되는 폐기물(scrap)에 다량 및 소량의 이산화우라늄이 섞이게 되며, 이 폐기물에서 방사성물질인 이산화우라늄의 추출제거는 폐기물의 처리에 있어 매우 중요한 현안이 되고 있다. 아울러, 최근에 해체되는 재변환 습식공정 시설에서 이산화우라늄 제염도 중요 현안이 되고 있다.

현재까지 이산화우라늄을 산에 용해시켜 추출하는 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 이 방법은 처리하기 어려운 강산의 폐기물을 발생시키는 더 큰 부작용을 갖고 있다. 최근에 초임계 이산화탄소를 사용하여 이산화우라늄을 추출하는 방법이 개발되어, 폐기물에서 산화우라늄 제거에 혁신적으로 사용될 수 있을 것으로 기대되고 있다[2-5].

이렇게 널리 쓰이고 있는 초임계 이산화탄소 및 초임계 유체의 공통적인 특성으로는 밀도를 이상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체밀도에 가까운 고 밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있는 능력이다. 때문에 유체의 평형물성(용해도, entrainer) 전달 물성(점도, 확산계수, 열전도도) 뿐만 아니라 분자clustering을 조절할 수 있다. 그러나 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 따라서 이러한 물성조절의 용이성을 반응과 분리 등의 공정에 이용하면 단일 용매로 여러 종류의 액체용매에 상응하는 용매 특성을 얻을 수 있다. 즉 압력과 온도를 변화시킴으로서 물성을 원하는 상태로 조율할 수 있다.

또한 상온에서 기체상태인 물질을 초임계 유체로 선정하는 경우에는 잔존 용매의 문제를 해결할 수 있다. 그중 요즘 각광받고 있는 초임계 이산화탄소는 임계점이 압력71bar, 온도31℃로 여타의 초임계유체와 비교해 볼 때 임계조건이 그리 까다롭지 않고-임계점이 상온에 가까움-,가격이 매우 싸다. 또 인체에 무해하고 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매이므로 무독성, 환경친화성공정개발이 가능하다. 초임계상태에서 이산화탄소는 기체의 침투력과 액체의 용해도를 동시에 갖고 있어, 빠르게 그리고 대량으로 용질을 추출할 수 있는 우수한 용매가 된다. 특히, 압력을 낮춰 기화를 시키면, 용해된 오염물을 쉽게 석출시키고 순수한 이산화탄소를 다시 회수하여 재사용할 수 있으므로, 근본적으로 이차폐기물의 발생을 없앨 수 있는 매우 큰 장점을 갖고 있다. 또 분리효율 혹은 선별성은 압력조절에 의한 CO_2 의 성질변화에 의해 최적화된다. 본 논문에선, 이산화탄소에 U_3O_8 를 추출하는 원리를 설명하고, 중요 공정변수를 고찰한 후, 본 청정제염 연구실에서 수행한 U_3O_8 추출 실험에 대하여 소개하고자 한다.

2. 원 리

2.1 용매추출법 (Solvent Extraction Technique)

용매추출법은 공업적으로 수용액 속에 녹아있는 금속을 대량으로 추출하거나 정제할 때 사용되는 방법이다. 다량의 추출대상물이 수용액에 존재할 때, 추출대상물과 킬레이트 결합 또는 기타 결합이 가능한 유기용매를 수용액과 잘 섞은 후, 유기용매를 수용액과 분리하여 추출대상물을 유기용매와 함께 추출한다. 이 방법은 U 및 Th 등의 액티나이드의 정제, 그리고 Zr에서 Hf을 제거하거나 Ni, Co, Nb, Cu 등의 전이원소를 추출 및 정제할 때 사용되고 있다. 특히 사용후 핵연료에서 U과 Pu을 분리 추출하는 PUREX법은 원자력분야에서 대표적으로 사용되는 용매추출법을 이용한 예이다[6].

U은 질산용액에서 +6가 이온인 UO_2^{2+} 로 존재한다. 이를 TBP (tributylphosphate)를 함유한 kerosene에 녹여 U함유 킬레이트 형태로 유기용매인 kerosene으로 추출할 수 있다. 즉,



여기서, aq와 o는 각각 수용액(질산용액)과 유기용매(kerosene)에 존재한다는 것을 나타낸다. 즉 질산용액에 포함된 U^{6+} 이온을 유기용매로 추출할 수 있음을 보이고 있다.

추출할 수 있는 유기용매는 TBP외에도 다양한데, TTA, DEHPA 등을 사용할 수도 있다. 이 경우 중요한 것은 분배상수(distribution coefficient)인데, U의 경우 아래와 같이 정의된다.

$$D_U = \frac{\text{유기용매에서 U의 농도}}{\text{수용액에서 U의 농도}}$$

U 추출시, 분배상수값은 클수록($D > 1$) 좋다. 그리고, 수용액 속에 다른 금속이온이 함께 녹아있을 경우, 각 원소별로 분배상수값에 차이가 많이 나면 분리추출이 가능하다. PUREX공정에서 녹아있는 핵분열생성물에서 U과 Pu을, 그리고 최종적으로 U에서 Pu을 추출하는 원리도 분배상수값의 차이를 이용한 것이다[6].

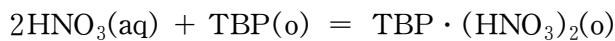
현재 사용되고 있는 유기용매, kerosene을 이산화탄소로 대체할 수 있는가가 이산화탄소를 이용한 U의 추출 가능성에 대한 중요한 해답이 된다. 이를 위해 U의 킬레이트제(chelating agent)로 사용되는 TBP의 이산화탄소 내 용해도를 알아볼 필요가 있다. 액체 및 초임계 이산화탄소내 TBP 용해도는 매우 높은 것으로 알려져 있다[7]. 대략 0.7 g/cc 밀도의 이산화탄소에서 1 M 농도를 가질 수 있으며, 초임계상태에서도 공학적으로 중요한 0.1 M 농도를 갖는데 아무런 문제가 없다[8]. 따라서, TBP를 이산화탄소에 충분히 녹여

사용할 수 있다. 이제 TBP가 U, 질산기와 함께 형성하는 킬레이트 화합물인 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 가 이산화탄소내에 얼마나 녹을 수 있는가가 다음으로 중요한 문제이다. Wai [2], Enokida [9]의 실험결과를 보면 이산화탄소의 온도와 압력에 따라 그 용해도가 결정된다. 그림-1에 Enokida의 측정 결과를 나타내었다. 형성된 킬레이트의 농도에 따라 용해도 곡선이 변화하지만, 대략 130기압 이상의 압력에선 생성된 킬레이트가 이산화탄소에 완전히 녹을 수 있음을 보여주고 있다. TBP함유 이산화탄소를 이용한 수용액에서 U 추출 실험은 JAERI에서 수행되어 공학적 모형이 만들어져 있다[10]. 이산화탄소를 유기용매로 대체하여도, 기존의 kerosen을 사용한 공정과 대등하게 공정을 이룰 수 있음을 보여주고 있다.

2.2 이산화탄소를 이용한 U_3O_8 의 직접 용해 추출.

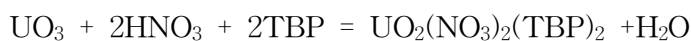
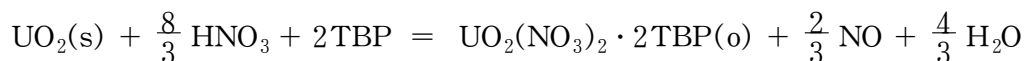
Kerosen에서 이산화탄소로 유기용매를 바꾼다 해도, 강산을 이용한 U_3O_8 의 용해는 용매 추출 공정상 계속 필요하고, 따라서 강산 폐기물이 발생하여 그 처리에 어려움이 지속된다. 폐기물 발생을 고려한다면, 산화우라늄을 이산화탄소에 직접 녹여 제거하는 추출방법이 요구된다.

질산과 TBP는 아래와 같은 반응으로 킬레이트 화합물을 형성하며, 이 또한 이산화탄소에 잘 녹을 수 있다[9].



Enokida는 TBP-질산 킬레이트($TBP \cdot (HNO_3)_2$)의 용해도를 측정하였다[9]. 그림-2에 Enokida의 측정결과를 나타내었다. 킬레이트의 농도에 따라, 그리고 온도에 따라 용해도 곡선이 변화하고 있다. 대략 $60^\circ C$ 이하에서, 170 기압 이상의 압력에선 생성된 킬레이트 화합물이 이산화탄소에 완전히 녹을 수 있음을 보여준다.

이산화탄소에 녹아있는 TBP-질산 킬레이트는 용액내에서 동적인 평형을 이루며 $U(IV, VI)_3O_8$ 은 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[11].

따라서, TBP-질산 킬레이트 화합물($TBP \cdot (HNO_3)_2$)을 초임계 이산화탄소에 녹여 U_3O_8 주위로 흘리면, U_3O_8 를 직접 이산화탄소에 녹여낼 수 있다. 이 원리를 이용하여 최근에 일본에선 사용후 핵연료를 직접 이산화탄소에 녹여 재처리하는 방법(Super-Direx^{TR})을 미츠비시사가 주축이 되어 교토대와 JAERI와 함께 개발하고 있다[12]. 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.

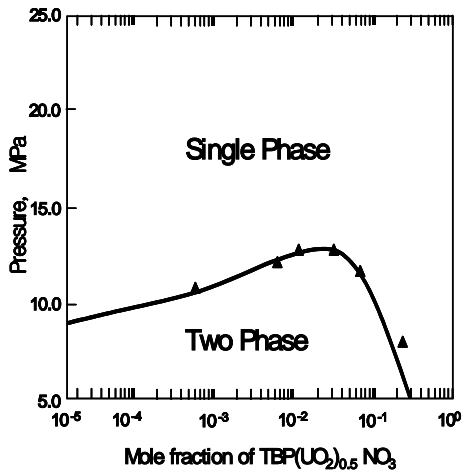


그림 1. U-질산기-TBP 킬레이트의 용해도 곡선[9].

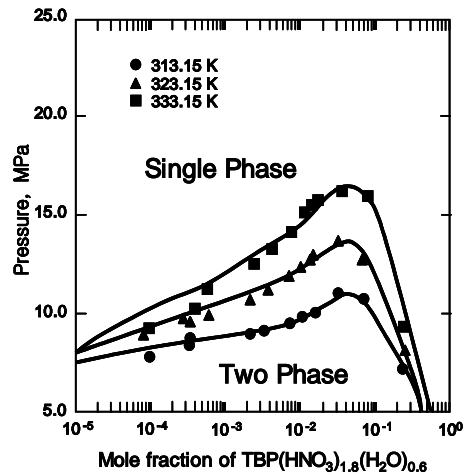


그림 2. TBP-질산기 킬레이트의 용해도 곡선[9].

3. 실험.

3.1 U_3O_8 powder 시편 준비 과정

U_3O_8 분말을 만들기 위해 그림 3에서와 같은 순수 우라니아 결정 1개를 가열하였다. 는 가열을 위해 알루미나 도가니(그림 4)를 사용하여 시편을 실험 가열로에 넣을 수 있게 만든다.

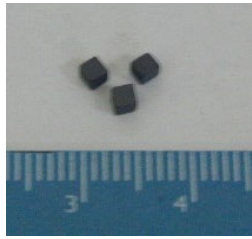


그림 3 순수우라니아 결정

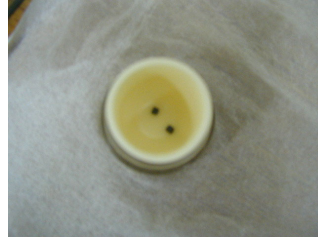


그림 3 가열시 사용하는 알루미늄 도가니

산화물을 위해 가열로(그림 5)에 시편을 담은 알루미늄 도가니를 가열로 중심에 위치시켜 40분동안 600℃까지 올리고 그 후 5시간 동안 온도를 유지시켜 산화시켰다. 가열과 냉각시에 가열로 중심부의 분위기가 중요한데, 공기주입기(Air-Compressure)를 이용 공기를 넣어 준다. 냉각 후에 알루미늄 도가니를 꺼내어 관찰해보면 그림 7과 같은 분말 형태의 U_3O_8 이 만들어져 있게 된다.



그림 6 가열로



그림 6 분말 형태의 U_3O_8

3.2 HNO_3 -TBP complex 준비

20ml의 무수 TBP는 20ml의 70% HNO_3 와 1:1로 섞는다. 20ml의 70% HNO_3 는 15.1N HNO_3 이며, HNO_3 -TBP complex를 준비하기 위해 40분동안 원심분리기에서 분리한다. 분리후 HNO_3 -TBP complex는 $HNO_3 : TBP : H_2O = 1 : 1.8 : 0.4$ 의 비율로 얻어진다.

3.3 실험방법

본 실험에서 U_3O_8 분말을 시편으로 사용하였다. 분말의 크기는 대략 7-10 μm (비표면적:

0.5m²/g), 질량은 6mg이다. 반응을 직접 관찰할 수 있게, 내부가 보이는 View-cell을 반응로로 사용하였다. View-cell의 내부 부피는 대략 10 ml이다. ISCO 사의 260D syringe pump를 이용하여 이산화탄소를 압축하였으며, 아울러 추출 실험에서 이산화탄소의 유량도 syringe pump로 측정하였다. 준비된 HNO₃-TBP 혼합물을 액체 펌프를 이용하여 반응로에 주입할 수 있게 연결하였다. 이 액체펌프를 이용하여 총 3ml의 용액을 반응로에 주입시켰다. 그림-8에 실험 장치의 구성도를 나타내었다. U₃O₈ powder 6 mg를 View-cell 반응로에 넣고, 이산화탄소를 반응로에 채웠다. 너무 빠른 유속은 산화물을 포함하는 TBP-질산 킬레이트반응의 우라늄추출 효율을 감소시키는 경향이 있으므로 이산화탄소의 유량을 적당하게 고정시킨다 (1.0 - 1.5 ml/min). 그리고, 액체펌프를 작동시켜 TBP-질산 킬레이트 혼합용액을 이산화탄소에 섞어 반응로에 흘렸다. 이산화탄소가 주입된 시간은 3시간이며, 압력과 온도는 각각 200bar, 60°C로 유지한다. 분리효율(U_{dissolved%})은 모아진 우라늄의 양으로부터 결정된다.

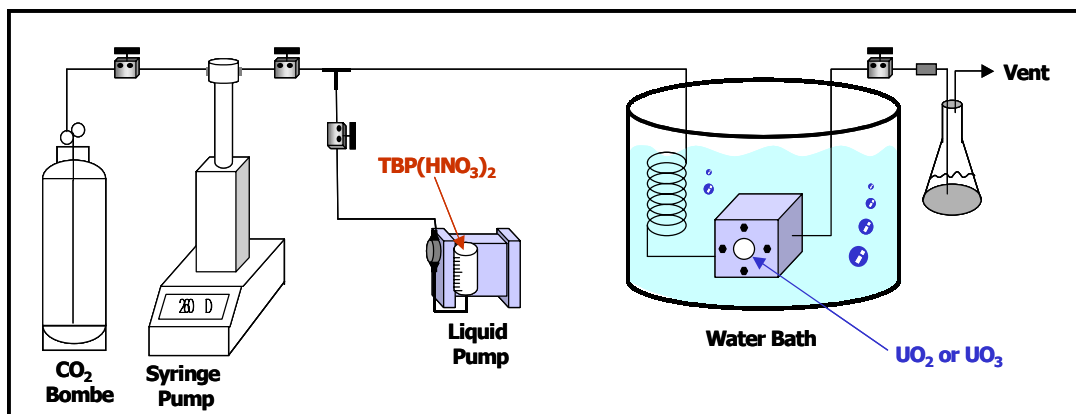


그림 7. U₃O₈ 추출 실험에 사용된 실험장치 구성도.

4. 실험결과 및 논의

초임계 이산화탄소에서 U₃O₈을 3시간 동안 제염한 후 추출된 우라늄용액을 Ge-검출기를 이용하여 12시간 동안 측정해 본 결과 약 1.8mg이 제염되었음을 확인하였다. 앞서 연구된 UO₂에 관한 제염실험과 비교해 볼때, 같은 실험 조건 하에서 10분 동안 3mg의 UO₂가 제염되었던 반면에 낮은 제염효율을 보였다. 이는 분말의 비표면적 차이에서 기인한다고 볼 수 있다. U₃O₈은 약 10 μ m의 크기로 비표면적이 0.5m²/g 인데 반해, UO₂은 약 3 μ m의 크기로 비표면적이 2~3m²/g으로 큰 차이를 보인다. 따라서 본 실험결과에 영향을 미치는 중요한 인자는 U의 비표면적임을 알 수 있다..

5. 결 론.

킬레이트제인 TBP를 이용하여 수용액 속에 U 금속이온을 초임계 이산화탄소로 추출하고, TBP-질산 킬레이트 용액을 초임계 이산화탄소에 섞어 UO_2 를 산화시켜 만든 U_3O_8 분말을 용해 추출하는 방법에 대한 기본 원리를 설명하였다. U_3O_8 분말을 시편으로 사용하여, view-cell 반응로 내에서의 U_3O_8 추출하였다. 실험결과 표면 반응이 추출속도를 결정하는 것으로 사료된다. 이 U_3O_8 추출방법은 2차 폐기물을 근본적으로 발생시키지 않는 혁신적인 제염 방법으로 앞으로 U_3O_8 제염에 유용하게 사용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지원 Kistep 주관하에서 개최된 대학생 인력양성 프로그램에 의한 연구임을 밝힙니다. 그리고 UO_2 powder를 제공하여 주신 송 근우 박사님께 감사드립니다.

6. 참고문헌

- [1] B.R.T. Frost, "Nuclear Fuel Elements; Design, Fabrication and Performance", Pergamon Press (1982)
- [2] M.J.Carrott, B.E.Waller, N.G.Smart and C.M.Wai, Chem, Commun. (1998) 383
- [3] O.Tomioka, Y.Meguro, Y.Enokida, I.Yamamoto, Z.Yoshida, J. Nucl. Sci. Tech. 38 (2001) 1097
- [4] O.Tomioka, Y.Meguro, S.Iso, Z.Yoshida, Y.Enokida, I.Yamamoto, J. Nucl. Sci. Tech. 38 (2001) 461
- [5] M.Shamsipur, A.R.Ghiasvand, Y.Yamini, J. Supercrit. Fluid 20 (2001) 163
- [6] M.Benedict, T.H.Pigford, and H.W.Levi, 'Nuclear Chemical Engineering' McGraw Hill (1981)
- [7] Y.Meguro, S.Iso, T.Sasaki, Z.Yoshida, Anal. Chem. 70 (1998) 774
- [8] C.Erkey, J. Supercrit. Fluid, 17 (2000) 259
- [9] Y.Enokida and I.Yamamoto, J. Nucl. Sci, Tech. sup. 3 (2002) 270
- [10] A.Clifford, S.Zhu, N.G.Smart, Y.Lin, C.M.Wai, Z.Yoshida, Y.Meguro, S.Iso, J. Nucl. Sci. Tech. 38 (2001) 433
- [11] Y.Kim, H.Kim, K.Park, Bull. Korean Chem. Soc. 23 (2002) 1811
- [12] T.Shimada, S.Ogumo, N.Ishihara, Y.Kosaka, Y.Mori, J. Nucl. Sci. Tech. supp. 3 (2002) 757