

## 초임계 이산화탄소를 이용한 $UO_2$ 추출 및 제염 연구

### Extraction/Decontamination of $UO_2$ Using Supercritical $CO_2$

박 광현<sup>1)</sup>, 전 길호<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>경희대학교 청정제염연구실

<sup>2)</sup>한맥 방사선(주)

#### 요 약

초임계 이산화탄소와 TBP의 혼합용액으로 수용액내 U금속이온을 추출하고, 아울러 초임계 이산화탄소에 TBP-질산 킬레이트를 넣은 혼합용액으로  $UO_2$  고체를 직접 제거할 수 있는 원리를 설명하였다. View-cell내에  $UO_2$  powder와 pellet을 넣어 실시간으로 비디오 카메라로 촬영하며 용해되는 과정을 관찰하였다. 200bar 60°C 조건에서 5분정도 지나면 3mg의  $UO_2$  powder의 80-90%가 제거되었고, 10분의 반응 후엔 남은 powder를 찾을 수 없었다. powder에 비해 Pellet의 용해속도가 너무 낮아 표면반응이 용해속도를 결정하는 것으로 보인다. 본 기술을 이용하면  $UO_2$  제염에 있어 폐기물 발생을 획기적으로 줄일 수 있다.

#### Abstract

The principles for U metal extraction in solution by solvent extraction using supercritical  $CO_2$  and those for direct extraction of solid  $UO_2$  in supercritical  $CO_2$  were explained. A powder and a piece of pellet of  $UO_2$  specimens were inserted into a view-cell and the reaction was visionally observed by a video camera. At a 200bar/60°C condition, about 80-90% of 3mg  $UO_2$  powder specimens were extracted after 5 minute. After the total of 10 minute reaction time, no leftover of powder specimens was found. The dissolution rate of the pellet specimen was much lower than that of the powder, suggesting that the rate limiting step be the surface reaction. This technique can revolutionize the decontamination of  $UO_2$  by the enormous reduction of the waste.

#### 1. 서 론

우라늄(U)은 핵연료재료로 사용되는 주요 원소이다. 우라늄이 원자력분야에 사용되기 위해서 거치게되는 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 이전

에는 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 섞이게되며, 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]. 이산화탄소를 임계점(71 bar, 31°C)이상으로 가압하면 초임계 이산화탄소 유체(fluid)가 된다. 초임계상태에서 이산화탄소는 기체의 침투력과 액체의 용해도를 동시에 갖고있어, 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. 본 논문에선, 이산화탄소에  $UO_2$ 를 추출하는 원리를 설명하고, 중요 공정변수를 고찰한 후, 본 청정제염연구실에서 수행한  $UO_2$ 추출 실험에 대하여 소개하고자 한다.

## 2. 원 리

### 가. 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 PUREX 법은 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.

$$D_U = \frac{U}{U}$$

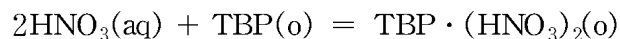
U 추출시, 분배상수값은 클수록(  $D > 1$  ) 좋다. 그리고, 수용액 속에 다른 금속이온이 함께 녹아있을 경우, 각 원소별로 분배상수값에 차이가 많이 나면 분리추출이 가능하다. PUREX공정에서 녹아있는 핵분열생성물에서 U과 Pu을, 그리고 최종적으로 U에서 Pu을 추출하는 원리도 분배상수값의 차이를 이용한 것이다[6].

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 U추출 실험은 JAERI에서 수행되어 공학적 모형이 만들어져 있다[10]. 이산화탄소를 유기용매로 대체하여도, 기존의 kerosene을 사용한 공정과 대등하게 공정을 이룰 수 있음을 보여주고 있다.

나. 이산화탄소를 이용한 고체  $UO_2$ 의 직접 용해 추출.

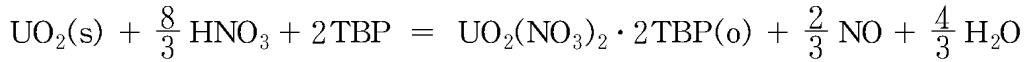
Kerosene에서 이산화탄소로 유기용매를 바꾼다해도, 강산을 이용한  $UO_2$ 의 용해는 용매추출 공정상 계속 필요하고, 따라서 강산 폐기물이 발생하여 그 처리에 어려움이 지속된다. 폐기물 발생을 고려한다면, 산화우라늄을 이산화탄소에 직접 녹여 제거하는 추출 방법이 요구된다.

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°C이하에서, 170 기압 이상의 압력에선 생성된 킬레이트 화합물이 이산화탄소에 완전히 녹을 수 있음을 보여준다.

이산화탄소에 녹아있는 TBP-질산 킬레이트는 용액내에서 동적인 평형을 이루며  $UO_2$ 와 아래와 같이 반응한다 [3].



여기서, U과 생성된 킬레이트,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 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(  $\text{TBP} \cdot (\text{HNO}_3)_2$  )을 초임계 이산화탄소에 녹여  $\text{UO}_2$  주위로 흘리면,  $\text{UO}_2$ 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 [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.

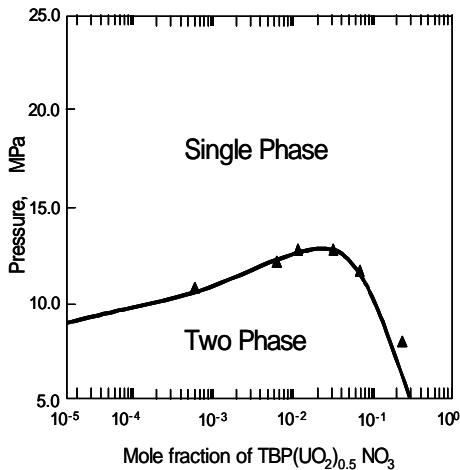


그림 1. U-질산기-TBP 킬레이트의 용해도 곡선[9].

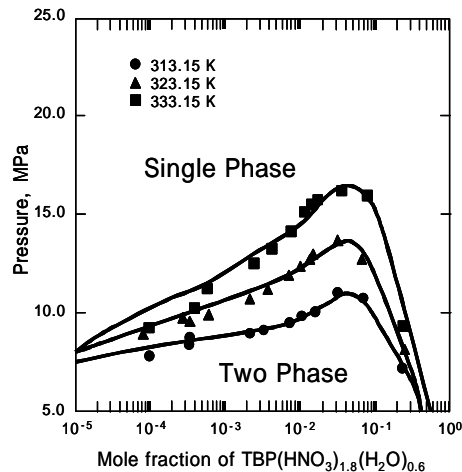


그림 2. TBP-질산기 킬레이트의 용해도 곡선[9].

### 3. 실험.

본 실험에서  $\text{UO}_2$  powder와 pellet을 시편으로 사용하였다. powder의 크기는 대략 2-3  $\mu\text{m}$  정도 (비표면적:  $\sim 3\text{m}^2/\text{g}$ )이고, pellet의 크기는  $2 \times 2 \times 2 \text{mm}^3$ 의 정육면체(비표면적:  $\sim 0.001 \text{m}^2/\text{g}$ )이다. 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. TBP와 65%농도의 질산을 혼합하여 TBP-질산 킬레이트 화합물(  $\text{TBP} \cdot (\text{HNO}_3)_2$  )을 준비하였고, 이를 액체 펌프를 이용하여 반응로에 주입할 수 있게 연결하였다. 그림-3에 실험 장치의 구성도를 나타내었다.

UO<sub>2</sub> powder 3 mg과 pellet 시편 1개를 View-cell 반응로에 넣고, 이산화탄소를 반응로에 채웠다. 이산화탄소의 유량을 고정시킨 후 (1.0 - 1.5 ml/min), 액체펌프를 작동시켜 TBP-질산 킬레이트 혼합용액을 이산화탄소에 섞어 반응로에 흘렸다. 반응에 나타나는 현상을 비디오 카메라로 측정하여 분석하였다. 실험이 끝난 후 pellet시편을 꺼내고, 내부를 세척하여 세척액 속에 이산화우라늄 powder 잔량을 확인하였다. 적용 압력은 200bar이고, 온도는 60°C였다.

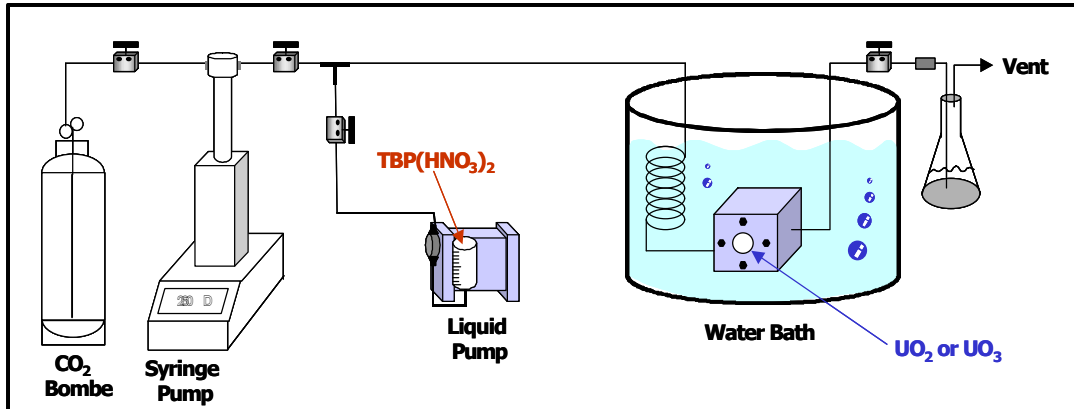


그림 3. UO<sub>2</sub> 추출 실험에 사용된 실험장치 구성도.

#### 4. 실험결과 및 논의

각 실험시간 별 시편의 변화모양을 그림-4, 5, 6, 7에 나타내었다. 그림-4에서 중심의 오른쪽에 정육면체의 pellet 조각 시편과 그 주변으로 3mg의 UO<sub>2</sub> powder가 보인다. 그림-5에서 TBP-질산 킬레이트 혼합용액이 이산화탄소에 섞여 반응로에 흘러 들어가기 시작하는 것을 볼 수 있다. 반응로 내부에 혼합용액의 비균질한 분포로 인해 내부의 시편모양이 일그러져 보인다. 그림-6은 혼합용액 주입후 약 1분 뒤에 UO<sub>2</sub> powder가 이산화탄소에 녹아 없어지기 시작하는 것을 볼 수 있다. 그림-7에선 혼합용액 주입후 7분 후에 pellet주위의 UO<sub>2</sub> powder가 거의 모두 사라진 것을 보여주고 있다.

총 10분간 혼합용액을 흘리고, 이어 이산화탄소만 흘려 잔존할 수 있는 TBP-질산 킬레이트 혼합용액을 제거하였다. 이후 반응용기 내부를 알콜로 씻고, 씻은 용액 속에 잔존 powder를 찾았으나, 남아있는 powder를 찾을 수 없었다. 동영상으로 관찰한 정성적 분석으로 보면 혼합용액 주입후 대략 5분정도 지나면 80-90% 정도의 powder가 제거된 것으로 보인다. 사진에 나타난 바와 같이 Pellet에 비해 powder가 매우 빨리 반응하는 것을 볼 수 있다. 표면적에 의한 효과로 생각되는데, powder에 비해 Pellet의 무게감소가 매우 작아 표면 반응(Surface reaction)이 반응속도를 조절하는 단계(rate limiting step)로 사료된다.

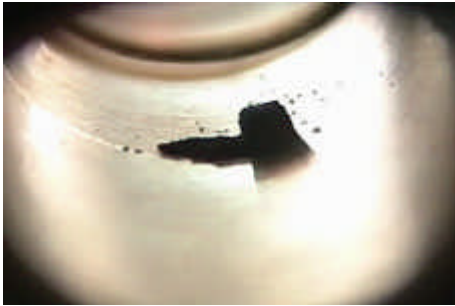


그림 4. 이산화탄소가 채워진 후 view-cell 내부의 시편모습.

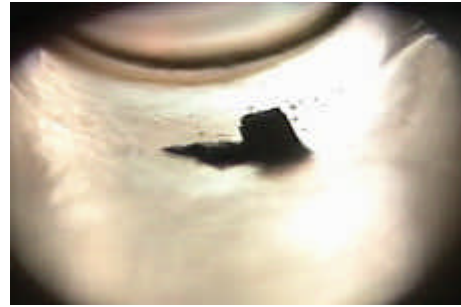


그림 5. TBP-질산 킬레이트 혼합용액의 주입(오른쪽에서 왼쪽으로)이 시작됨.

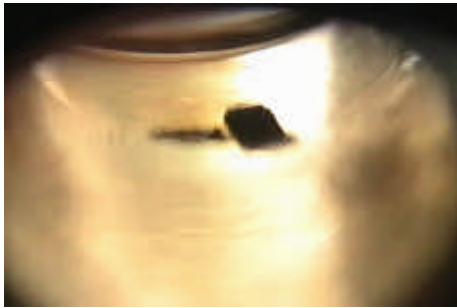


그림 6. 혼합용액 주입후 1분 뒤에 시편이 용해되기 시작하는 모습.

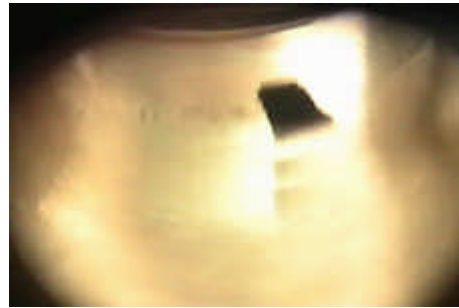


그림 7. 용액 주입후 7분 후의 모습. 대부분의 powder 시편은 추출되었음.

## 5. 결 론.

킬레이트제인 TBP를 이용하여 수용액 속에 U 금속이온을 초임계 이산화탄소로 추출하고, TBP-질산 킬레이트 용액을 초임계 이산화탄소에 섞어 고체  $UO_2$ 를 용해 추출하는 방법에 대한 기본 원리를 설명하였다.  $UO_2$  powder와 pellet을 시편으로 사용하여, view-cell 반응로 내에서의  $UO_2$  추출과정을 비디오로 촬영하였다. 혼합용액 주입후 5분 정도의 반응에 대략 80-90%의 powder시편(3mg)이 초임계 이산화탄소로 추출되는 것으로 나타났다. 총 10분의 반응후 powder 시편이 잔량을 확인할 수 없을 정도로 다 녹아 추출된 것으로 나타났다. Pellet시편의 용해속도가 powder에 비해 매우 느린 것으로 관찰되어, 표면 반응이 추출속도를 결정하는 것으로 사료된다. 이  $UO_2$  추출방법은 2차 폐기물을 근본적으로 발생시키지 않는 혁신적인 제염 방법으로 앞으로  $UO_2$  제염에 유용하게 사용될 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 원자력 중장기 사업 및 국가 지정 연구실 사업으로 지원되어 연구되었음을 밝힙니다. 그리고, UO<sub>2</sub> powder를 제공하여주신 송 근우 박사님께 감사드립니다.

## 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