

질산 제염용액에서 우라늄 화합물(UO₂, AUC) 용해에 관한 연구

A Study on the Dissolution of Uranium Compounds(UO₂, AUC)
in Nitric Acid Solutions

최왕규, 오원진, 유재형

이성열*, 유승곤*

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

*충남대학교

대전광역시 유성구 궁동 220

요약

우라늄 함유 분말로 오염이 되어있는 우라늄 변환 시설의 다양한 공정 장치 내부 표면에 적용할 수 있는 화학제염 공정의 성능 평가를 위하여 오염 물질로 UO₂와 Ammonium Uranyl Carbonate (AUC)를 선정하여 질산 용액 내에서의 용해 거동을 살펴보았다. UO₂ 입자의 용해 시 질산 용액 내에 저농도의 H₂O₂를 첨가하는 경우 H₂O₂를 첨가하지 않는 기존의 질산 제염공정과 비교해서 훨씬 효과적임을 알 수 있었다. AUC 분말은 질산 용액에서 용이하게 용해되었으며, 용액의 pH가 약 3에 도달되기 전까지 계속적으로 용해되었으나 그 이상의 pH에서는 우라늄 이온의 재 결정화가 발생하였다. 따라서 AUC 분말로 오염된 표면의 제염에 있어 pH 2.5~3 범위에서의 적용이 바람직함을 확인하였다.

Abstract

The dissolution behavior of UO₂ and AUC powder in nitric acid solutions was investigated to evaluate the performance of chemical decontamination process applicable to an internal surface of metallic system components such as tanks and piping in the uranium conversion plant. It was revealed that the dissolution of UO₂ in nitric acid solutions containing low concentration of H₂O₂ was more effective than that in nitric acid solution without H₂O₂ as one of the conventional inorganic acid decontamination processes.

AUC powder dissolved easily and continuously in nitric acid solutions before the solution pH attains about 3, but above that solution pH uranium concentration in the solution was lowered drastically by recrystallization. It was convinced that pH range of 2.5~3 is desired in the decontamination of surface contaminated with AUC.

1. 서론

현재 한국원자력연구소 내에는 핵연료주기 시설의 하나로써 중수형 원자로의 핵연료를 제조하기 위해 사용하였던 우라늄변환시설이 가동 중지되어 있으며, 이 시설은 환경복원 사업을 통해 대부분의 금속성 내부 설비는 완전 해체철거하고 건물은 재 사용할 계획이다¹.

우라늄 변환시설의 주요 내부 공정을 구성하는 구성품으로는 용해조, 회전 드럼 여과기, 맥동 탱, 증발기, 침전조, 유동층 반응기, 펌프, 배관 및 밸브 등으로써 이들 내부 표면은 U_3O_8 , UO_2 , AUC 및 ADU 등의 입자성 우라늄 오염물과 Uranyl nitrate (UN), TBP 등 액상 오염물이 존재하고 있다. 스테인레스강재 배관류, 스테인레스강 및 인코넬로 이루어진 반응기 및 저장조와 기타 기기, 공구류 및 펌프류 등 오염표면을 구성하는 금속성 공정 부품의 해체 시 방대한 양의 우라늄 함유 금속성 고체 폐기물이 발생하기 때문에 이의 효과적인 관리방안이 요구되며, 우라늄 변환시설의 해체 시 작업자의 안전성 확보와 발생하는 방사성 폐기물량의 저감을 위해서는 각각의 공정별 오염 특성을 고려한 제염 기술의 적용이 요구된다.

본 우라늄 변환시설 내부 오염표면에 대해서 고농도 및 저농도 유무기산 화학 제염제를 사용하는 화학 제염기술, 세척, 연마 및 고압분사 등을 포함하는 기계적 제염기술과 전해연마, paste, gel 제염, strippable coating 등 다양한 제염기술이 적용 가능하다.

본 연구에서는 우라늄 변환시설 내부 공정 설비의 해체 전 및 해체 후에 적용할 수 있는 현장제염 기술로써 저농도의 질산 제염기술을 선정하였고, 오염 물질로는 이산화우라늄, AUC를 대상으로 하여 질산 제염제의 적용성을 이산화우라늄과 AUC의 용해 거동을 통해 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2-1. UO_2 입자의 용해

본 실험에서는 질산 용액을 이용한 화학 제염 공정을 선정하여 공정 변수들이 UO_2 입자에 미치는 영향을 조사하였다. 질산 용액(0.1-1M) 단독으로 존재하는 경우의 온도에 따른 UO_2 입자의 용해 특성과 아울러 이들 질산 용액 내에 산화제로 H_2O_2 (35%)가 첨가되었을 때 H_2O_2 농도에 따른 UO_2 용해 특성도 함께 고찰하여 기존의 질산 공정과 제염

성능을 비교하고자 하였다. 먼저, 질산 용액 단독으로 존재하는 경우 질산 용액 200mL가 담긴 교반되는 유리 반응기 내에 용액의 온도가 원하는 시점에 도달하면 0.25g의 UO_2 입자를 신속하게 투입하여 용해 실험을 수행하였다. 그리고 반응 중 UO_2 입자의 용해 거동을 조사하기 위하여 일정 시간 간격으로 0.2 μ m 주사기 필터를 사용해서 시료를 채취하였다. 채취한 시료의 용액 중 우라늄 농도는 발색 시약 Arsenazo(III)를 이용하여 UV 분광기(CE 2021, Cecil Instruments, England)에 의해 분석하였다. 한편, 질산 용액내에 H_2O_2 첨가에 따른 UO_2 용해 거동을 조사하기 위해서 25 $^{\circ}C$ 의 질산 용액(0.1~1M, 80mL)에 H_2O_2 용액(0.5~0.02wt%)을 첨가함으로써 UO_2 용해에 미치는 영향을 살펴보았다. UO_2 powder는 질산 용액에 H_2O_2 를 첨가하고 약 20분 정도 용액을 충분히 교반시킨 후에 투입하였다.

2-2. AUC 입자의 용해

본 실험에서는 AUC powder를 이용하여 H_2O_2 의 첨가에 의한 AUC 입자의 용해 거동과 질산 용액 내에서 AUC 입자의 용해시 pH 변화를 조사하였다. H_2O_2 에 대한 영향을 알아보기 위해 0.1M 질산 200mL 용액속에 AUC powder 0.5g을 넣고 완전히 용해시킨 후 이 용액을 4개의 용기(40mL)에 나누어 그 속에 각각 다른 농도(0.5~0.01wt%)의 H_2O_2 (35%) 용액을 첨가하여 시간이 경과함에 따른 U 농도를 분석하였다. 동시에 반응 후 남아있는 H_2O_2 함량(%)을 분석하여 U 농도와 비교하고자 하였다. 한편 질산 용액 내에 AUC 투입량을 변화시키면서 최대 용해될 수 있는 U 농도와 그때의 pH를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

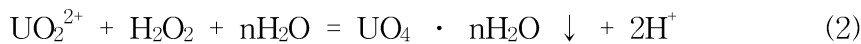
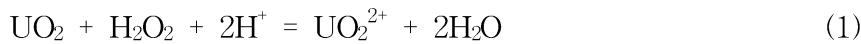
3-1. UO_2 입자의 용해

질산 제염 용액 내에서 질산의 농도 및 온도 변화에 따른 UO_2 입자의 용해 거동을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 질산 용액의 온도 및 농도가 증가할수록 입자의 용해 속도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 질산 용액의 온도가 25 $^{\circ}C$ 일 경우 질산의 농도를 0.1M에서 1M까지 증가시키더라도 농도와는 무관하게 2시간에 약 4~5%만이 용해되고 그 이상은 용해되지 않았다(Fig. 1(a)). 그러나 온도가 증가함에 따라 입자의

용해속도는 지수 함수적으로 증가하여 용액의 온도가 80℃에서는 0.1M의 저농도 질산 용액 내에서도 2시간 이내에 완전히 용해되는 현상을 볼 수가 있다. 따라서 질산 용액만으로 우라늄 화합물로 오염된 표면을 효과적으로 제염하기 위해서는 50℃이상의 조건에서 비교적 고농도의 질산 용액이 요구된다.

용해 특성을 개선할 목적으로 질산 용액에 산화제(H₂O₂)를 첨가하여 이때의 영향을 조사하였다. 산화제로 H₂O₂를 첨가하였을 때의 UO₂ 입자의 용해 거동과 질산 용액만을 사용하였을 경우를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 질산 용액만 단독으로 존재하는 경우와 비교해서 H₂O₂가 첨가된 질산 용액에서의 UO₂의 용해속도가 훨씬 증가됨을 확인할 수가 있다. 특히 질산의 농도가 10배 이상 낮고 용액의 온도가 훨씬 낮아지더라도 온도 및 농도에 관계없이 순식간에 용해가 이루어지는 현상을 볼 수 있다. 따라서 본 결과는 기존의 질산만을 사용하는 제염법에 비하여 짧은 시간 내에 표면이 우라늄 화합물로 오염된 대상을 효과적으로 제염하면서도 이차폐기물의 양을 10배 이상 감소시킬 수 있고 발생되는 이차 폐액도 이온 교환 수지 등으로 용이하게 처리할 수 있다.

H₂O₂가 UO₂ 용해에 미치는 영향을 살펴보기 위해 H₂O₂의 농도를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 저온 저농도의 질산 용액이라 할지라도 H₂O₂가 첨가되면 다음의 반응식(1)에 따라 Fig. 2의 결과처럼 용해속도가 훨씬 증가되지만 첨가된 H₂O₂의 농도가 높아지면 반응식(2)에 따라 침전이 생겨 표면으로 재 침적될 수 있으므로 제염에는 효과적이지 않을 수도 있음을 확인하였다^{2,3}.



H₂O₂ 농도에 따른 우라늄 이온의 침전 반응을 보다 자세하게 알아보기 위해 0.1M 질산 용액 내에서 H₂O₂를 첨가하면서 수행하였다(Fig. 3). 0.1M 질산 용액에 비교적 고농도인 0.5wt% H₂O₂를 첨가하면 우라늄의 용해가 50%이하로, 0.2wt% H₂O₂를 첨가한 경우는 80% 정도밖에 용해가 되지 않았다. 따라서 이러한 현상은 0.2wt% 이상의 비교적 고농도의 H₂O₂ 첨가로 인해 위의 반응식(2)에서처럼 Uranium Peroxide의 생성에 의한 침전이 생기는 현상으로 질산 용액에 고농도의 H₂O₂ 첨가는 제염에 있어 적합하지 않는 것으로 판단된다. 그러나 H₂O₂의 양을 그보다 더 비교적 적게 투입하게 되면 UO₂의 용해 성능이 훨씬 더 우수함을 확인할 수 있다. Fig. 3에서 보듯이 저농도의 H₂O₂ 첨가는 0.1M의

저농도 질산 용액에서도 10분 이내에서 용해가 거의 이루어졌다. 그러므로 0.1wt%이하의 비교적 적은 양의 H_2O_2 첨가는 위의 반응식(1)에 의해 UO_2 powder의 용해 속도를 상당히 증가시킬 뿐 아니라 Uranium Peroxide의 생성 반응도 없어 제염에 상당히 효과적이라 판단된다.

3-2. AUC 입자의 용해

질산 용액 내에서 AUC 입자를 완전히 용해시킨 후 H_2O_2 를 첨가하여 시간이 경과함에 따른 U 농도와 남아있는 H_2O_2 양(%)을 조사하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 저농도의 0.1M이라도 저농도의 H_2O_2 가 첨가되면 시간이 경과하더라도 별다른 침전 반응 없이 초기의 U 농도 그대로 유지가 되고있다. 하지만 고농도(0.5wt% H_2O_2)를 첨가했을 경우엔 시간이 경과함에 따라 계속해서 침전이 생겨 반응 후 3시간 후엔 U 농도가 50%이상 감소하는 현상을 볼 수가 있었다. 동시에 남아있는 H_2O_2 분석에서도 비슷한 결과를 보여준다(Fig. 5). 저농도의 H_2O_2 의 경우 별다른 반응 없이 처음 존재하는 양 그대로가 남아있지만 고농도에서는 계속된 반응으로 인해 H_2O_2 의 양이 처음과 비교해서 50%이상 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 질산 용액 내에서 UO_2 입자의 용해 시 과량의 H_2O_2 가 존재할 때 발생하는 동일한 반응에 의한 결과로 해석된다. 따라서 질산 용액에서 AUC powder가 용해될 때에도 고농도의 H_2O_2 첨가는 Uranium Peroxide의 생성 반응으로 인해 제염에는 효과적이지 않다.

Fig. 6에서 질산 용액 내 AUC powder가 최대 용해될 수 있는 경우의 pH를 나타내었다. 질산 농도의 증가에 따라 최대 용해될 수 있는 우라늄 농도도 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다. 질산 농도의 구분 없이 거의 pH가 2.5~3 부근에서 용해된 U 값이 최대가 되었다. 또한, pH가 3 이상에서는 U 농도가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이 pH 범위에서의 잔류 우라늄 화합물을 X-선 회절법으로 분석한 결과 이는 Uranium Ammine Oxide Hydrate [$U_3(NH_3)O_9 \cdot 5H_2O$]임을 확인하였다. 따라서 제염 시 용액의 pH는 3이하를 유지하여야 우라늄 산화물의 재 침적없이 효과적으로 제염이 가능함을 알 수 있었다.

4. 결론

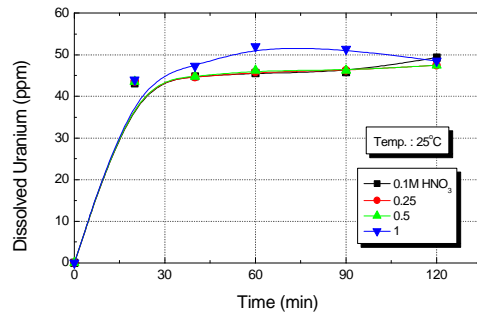
본 실험에서는 질산 용액을 이용해서 UO_2 와 AUC powder의 용해 성능 실험을 통해 질산 제염 공정의 성능을 알아보려고 하였다. 질산 제염제에 저농도의 H_2O_2 를 첨가함에

의해서 UO_2 입자의 용해 성능을 훨씬 향상시킬 수 있었다. 질산 단독으로 존재할 경우 $25^\circ C$ 에선 질산의 농도와 무관하게 2시간이 경과하더라도 4~5% 만이 용해가 되었다. 하지만 여기에 저농도의 H_2O_2 를 첨가함으로써 저온, 저농도의 질산 용액에서도 UO_2 입자의 용해가 쉽게 이루어져 이제까지 사용해왔던 질산 제염제와 비교해서 저농도 및 저온 조건에서 월등한 제염 성능을 보여준다. 또한 이차폐기물 발생량도 기존의 제염법에 비해 1/10 이하로 감소시킬 수 있다. 하지만 고농도(0.5wt%)의 H_2O_2 가 첨가가 되면 질산 제염 용액에서 침전이 생기므로 제염에 있어 효과적이지 않다고 판단된다. 한편 AUC powder 를 질산 용액에서 용해시킬 경우 pH값 2.5~3 범위에서 U 농도가 최대가 되었고 pH값 3 이상에서는 Uranium Ammine Oxide Hydrate의 생성으로 인해 U 농도가 급격히 감소하였다. 따라서 질산 용액에 의한 AUC로 오염된 표면의 제염 시 제염용액의 pH가 3이하에서는 계속 사용이 가능한 것으로 판단된다.

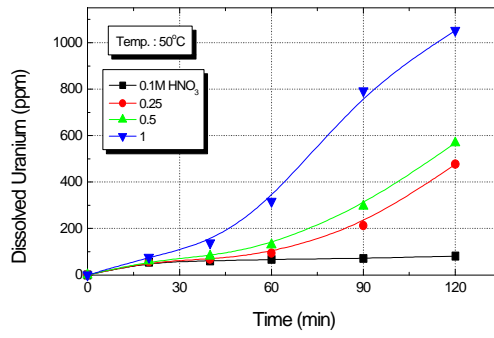
참 고 문 헌

1. W. Z Oh, et al : A Study on Implementation Plan of Decontamination and Decommissioning R & D and Evaluation of KAERI Soil Decontamination Process, Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI/RR-2141/2001, (2001).
2. Eary, L. E., Cathles, L. M.: Metall. Trans. B **14**, 325 (1983).
3. Watt, G. W., Achorn, S. L., Marley: J. Am. Chem. Soc. **72**, 3341 (1950).
4. Shabbir, M., Robins, R. G.: Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid, J. Appl. Chem. **18**, 129(1968).

(a)



(b)



(c)

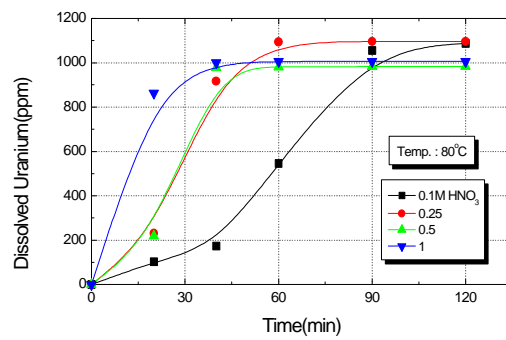


Fig. 1. Dissolution behavior of UO₂ powder in nitric acid solutions.

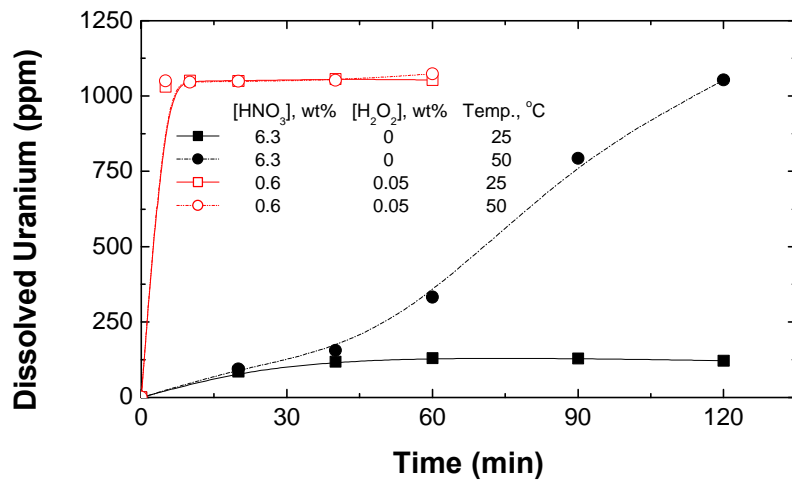


Fig. 2. Comparison of UO₂ dissolution behavior in nitric acid solution with that in nitric acid solution containing H₂O₂.

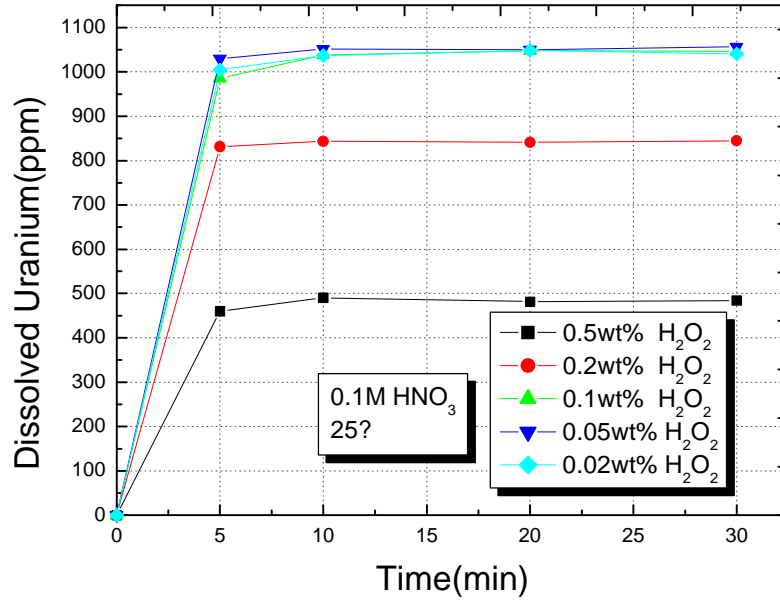


Fig. 3. UO₂ dissolution behavior in 0.1M nitric acid solution with variation of H₂O₂ concentration.

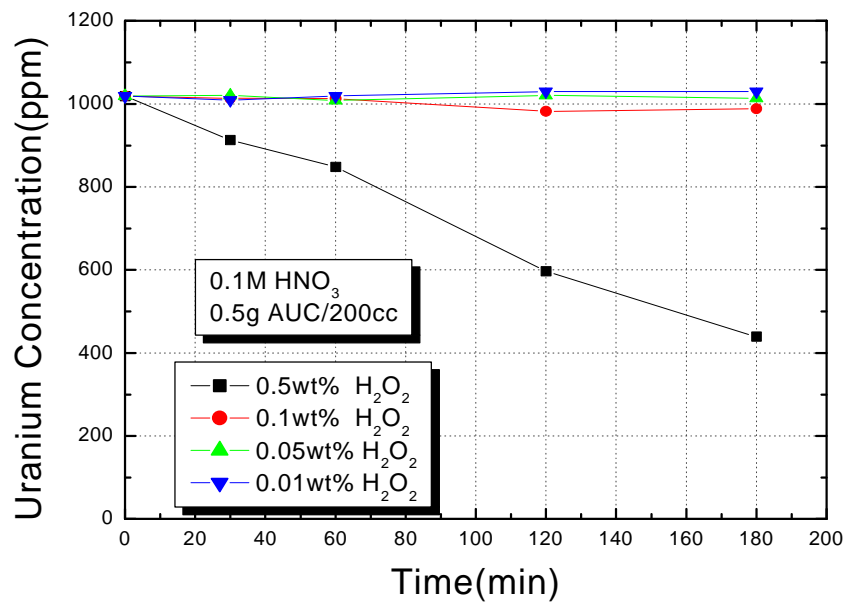


Fig. 4. Effect of H₂O₂ concentration on the decrease of uranium concentration in the solution.

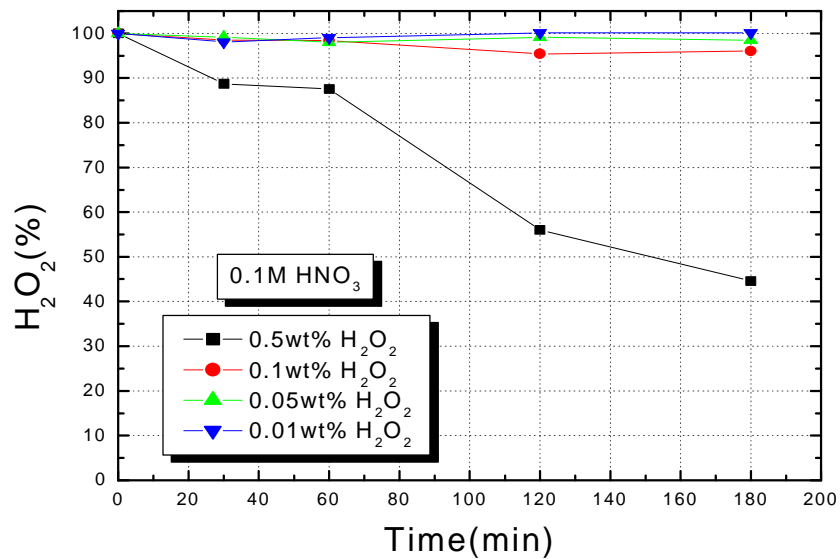


Fig. 5. The consumption of H₂O₂ by reaction with uranium ions in 0.1M nitric acid solution.

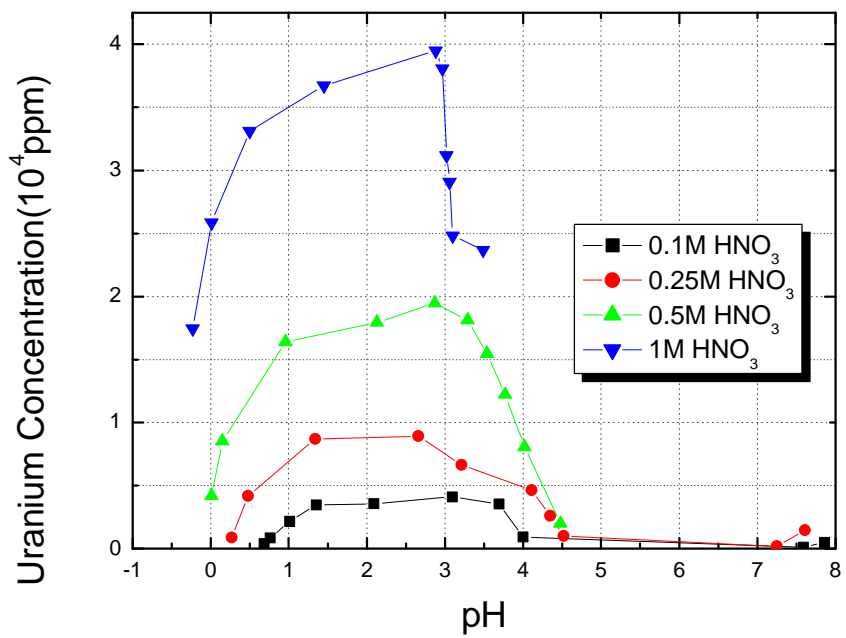


Fig. 6. The effect of pH on the dissolution of AUC powder in nitric acid solutions.