

처분장에서 우라늄 거동 규명을 위한 U(IV)의 제조 및 확인

김승수* · 강광철 · 김정석 · 정의창 · 백민훈

한국원자력연구원

(2008. 2. 18. 접수. 2008. 4. 4. 승인)

Preparation and identification of U(IV) for the investigation of behaviors of uranium in a disposal repository

Seung Soo Kim*, Kwang Chul Kang, Jung Suck Kim, Euo Chang Jung and Min Hoon Baik

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045, Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

(Received February 18, 2008; Accepted April 4, 2008)

요약: 사용후핵연료를 지하 심부에 처분하였을 경우 예상되는 원자가가 4가인 우라늄(U(IV)) 이온을 제조하여 6가 우라늄(U(VI)) 이온과 분리하였다. U(IV) 이온을 제조하기 위하여 우라늄 용액에 몇 가지 환원제를 첨가하거나 환원제가 들어있는 혼합산으로 우라늄 산화물을 용해하는 시험을 수행하였다. 제조한 용액중 우라늄의 원자가는 Dowex AG 50W-X8 양이온교환수지에 의한 두 이온의 분리 및 레이저 유도 형광 분광광도계로 용액을 측정하여 확인하였다. 그러나 Lichrorep Si60 교환수지를 사용하였을 경우 Pu(IV)와 Pu(VI)의 분리조건으로 U(IV)와 U(VI)가 분리되지 않았다.

Abstract: U(IV) ion, the valance state of uranium presumed at in a deep-depth disposal of a spent fuel, was prepared and separated from U(VI) ion. In order to prepare U(IV) ion, tests were performed by adding several reducing agents into a uranyl solution or by dissolution of uranium oxide in a mixed acid added with a reducing agent. The valance states of the uranium in the prepared solutions were identified by separating two ions with a Dowex AG 50W-X8 cation exchange resins and measuring the solutions using a laser-induced fluorescence spectroscopy. However, U(IV) and U(VI) were not separated by a Lichrorep Si60 exchange resin in the same separation condition of Pu(IV) and Pu(VI).

Key words : uranium valance, separation, spectroscopy, chromatography

1. 서 론

대기중에서 탄산농도가 높지 않고 pH가 2.0 이상인 수용액에 용해되어 있는 경우 우라늄은 UO_2^{2+} , UO_2

$(OH)_2(aq)$, $UO_2(OH)_3^-$ 와 같이 6가(U(VI))로 존재하는 것으로 알려져 있다.¹ 그러나 지하수에서는 지하수의 산화환원 전위 및 pH에 따라 U(VI) 뿐 아니라 U^{4+} , $U(OH)^{3+}$, $U(OH)_4(aq)$ 와 같이 4가우라늄으로 존재할

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8524 Fax : +82-(0)42-868-8524

E-mail : nsskim@kaeri.re.kr

수 있는데,¹ 이 산화상태와 화학종에 따라 용해도 및 지하 매질과의 흡착계수가 크게 달라진다. 사용후핵연료를 금속용기에 넣어 지하 수 백 미터의 심부지중에 처분하였을 경우, 심부지하수의 낮은 산화환원 전위와 금속용기의 부식에 의한 용존 산소의 소모로 인해 사용후핵연료로부터 용출된 우라늄은 U(IV)로 존재할 것으로 예상된다.² 따라서 처분환경에서 우라늄의 거동을 예측하기 위해서는 우선적으로 U(IV)의 제조 및 확인방법 등이 필요하다.

U(IV)은 U(VI)를 전기화학적 방법으로 환원시키거나,^{3,4} 미생물에 의한 환원^{5,6} 등에 의해 생성되는 것으로 알려져 있으나, Fe(II)에 의한 우라늄의 환원은 용액의 조건에 크게 의존하는 것으로 보고되어 있다.⁷ 한편, 악티늄족 원소의 화학종을 확인하는 방법으로는 UV/Visible 광도법, 형광 광도법, 레이저-유도 광도법, 이온 크로마토그래피 등이 고려되고 있다.⁸⁻¹¹

본 연구에서는 hydrazine과 Na₂S₂O₄와 같은 환원제 및 철 분말, ferrous sulfamate를 우라늄 용액에 첨가하여 U(IV) 용액을 제조하는 방법과 이온교환수지와 분광학적 방법으로 U(IV)의 존재를 확인하는 방법을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

우라늄을 환원시키기 위해 첨가한 철 분말은 미국 Cerak사의 99.9% 이상의 순도를 갖는 325 mesh를 사용하였으며, ferrous sulfamate는 미국 Strem Chemicals사의 25-30% 수용액을 사용하였다. 우라늄의 산화수별 분리를 위해서는 약 양이온교환체 LiChrorep Si60 (15~25 µm, Merck)과 강 양이온교환체 Dowex AG 50W-X8 (20~50 mesh, J. T. Baker Chemical Co.)을 사용하였다. 이 외에 실험에 사용한 시약은 Merck

사의 proanalysis 혹은 ultrapure 급을 사용하였으며, 증류수로는 Milli-Q 초순수를 사용하였다.

우라늄의 산화수 확인 혹은 농도분석을 위해서는 Varian Cary 5E, UV-Visible 흡수 분광광도계, 연구실에서 조립제작한 레이저-유도 형광 분광광도계(Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy, LIFS)와 Thermoelemental X7, 유도결합플라즈마-질량분석기(Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry, ICP-MS)가 사용되었다.

2.2. U(IV)의 제조

U(IV)를 제조하기 위하여 대기가 차단된 속스렛 장치를 이용하여 ferrous sulfamate가 첨가된 혼합산 매질(ferrous sulfamate : 진한 H₃PO₄ : 진한 H₂SO₄ : 증류수 = 3 : 6 : 15 : 25 (v/v))에 우라늄산화물을 넣고 열을 가하여 서서히 용해하였다. 또 다른 실험으로는 질소 충전된 글러브박스에서 우라늄 저장용액에 hydrazine과 Na₂S₂O₄와 같은 환원제나 철 분말 혹은 ferrous sulfamate 용액을 첨가하였다. 이때 사용한 우라늄 저장용액은 0.5% 질산에 녹아있는 우라늄 농도가 1000 mg/L인 용액을 사용하였으며, 철 분말이 첨가된 경우는 18시간 방치후 용액을 0.45 µm 필터로 여과하였다. U(IV)를 제조하기 위해 준비된 용액들을 Table 1에 종합적으로 나타내었다.

2.3. U(IV)의 분리 및 확인

제조한 시료용액들의 우라늄 산화수를 확인하기 위하여 직경 10 mm의 칼럼에 Dowex AG 50W-X8¹²과 Lichrorep Si60¹³을 각각 12 mm 높이로 채워 U(IV)와 U(VI)의 분리를 시도하였다. 분리조건을 얻기 위하여 U(VI)와 Th(IV)가 혼합된 용액을 사용하여 대기 중에서 예비실험을 시도하였는데, Dowex AG 50W-X8이 충전된 칼럼에 소량의 시료를 넣고 옥살산과 질

Table 1. The sample solutions prepared for U(IV)

Sample name	Preparation methods
Mixed acid	0.1 M Na ₂ S ₂ O ₄ 9.99 mL + U solution in a mixed acid ^a 0.01 mL
No additive	DW ^b 9.9 mL + 1000 mg/L U ^c 0.1 mL
Hydrazine	0.1 M Hydrazine 9.9 mL + 1000 mg/L U ^c 0.1 mL
Na ₂ S ₂ O ₄	0.1 M Na ₂ S ₂ O ₄ 9.9 mL + 1000 mg/L U ^c 0.1 mL
Fe	DW ^b 9.9 mL + 1000 mg/L U ^c 0.1 mL + iron powder 1 g
Fe(II)	DW ^b 9.9 mL + 1000 mg/L U ^c 0.1 mL + ferrous sulfamate 0.5 mL

^aUranium oxide was dissolved in a mixed acid (ferrous sulfamate : conc. H₃PO₄ : conc. H₂SO₄ : DW = 3 : 6 : 15 : 25 (v/v)).

^bDW : Demineral water

^cUranium stock solution : 1000 mg/L uranium in 0.5% nitric acid

산의 농도를 변화시키면서 용리시켰다. 용리액 중 우라늄과 토륨의 농도는 ICP-MS로 측정하였다. 얻어진 분리 조건으로 질소가 충전된 글러브박스 내에서 U(IV)와 U(VI)의 분리실험을 수행하였다. 시료주입 전 칼럼을 충분히 용리액으로 세척하였으며, 마지막 세척액 중 우라늄과 토륨 농도를 측정하여 바탕값으로 사용하였다. Lichrorep Si60을 충전한 칼럼의 경우는 준비된 우라늄 시료를 칼럼에 넣고, 0.1 M HClO₄를 5 mL씩 3차례 가해 용리시킨 다음 5.0 M HCl, 5 mL를 가하였다.¹³

우라늄산화물을 녹인 혼합산 용액은 우라늄 농도가 진하므로 우라늄의 산화수를 확인하기 위해 UV/Visible 흡수스펙트럼을 측정하였다. 그러나 강산 매질에서 안정한 U(IV)도 pH가 증가할 경우 산화수가 변할 수 있으므로,¹⁴ 이 용액을 0.1 M hydrazine 혹은 0.1 M Na₂S₂O₄와 같은 환원제가 들어있는 용액으로 1000배 희석시킨 다음, Dowex AG 50W-X8과 Lichrorep Si60 칼럼을 이용하여 U(IV)와 U(VI)의 분리실험을 실시하였다.

U(IV)을 확인하는 또 다른 방법으로서 용액중 총 우라늄 농도를 ICP-MS로 측정한 다음, LIFS를 이용하여 355 nm 흡수파장에서 510 nm의 형광을 내는 U(VI)의 양을 측정하여 U(IV)를 간접적으로 구하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 이온교환수지를 이용한 분리 및 확인

U(IV)와 U(VI)의 분리조건을 얻기 위하여 U(IV) 대신에 대기중에서 안정한 Th(IV)를 사용한 예비실험으로부터 용리액으로 0.125 M oxalic acid + 0.2 M HNO₃을 사용하였을 때 Fig. 1과 같이 Dowex AG 50W-X8에서 U(VI)와 Th(IV)가 분리되었다. 이때 용리액의 유속은 수조의 높이를 조절하여 약 0.3 mL/min.로 조정하였으며, 시료는 U(VI)와 Th(IV)의 농도가 10 mg/L 씩 포함된 용액 40 µL를 주입하였다.

혼합산 매질에서 우라늄산화물을 녹인 용액을 0.1 M Na₂S₂O₄로 희석하여(pH=2.2), 위의 조건으로 글러브 박스에서 분리하였다. 그 결과 Fig. 2(a)와 같이 Th(IV)와 비슷한 용리곡선을 나타내므로 U(IV)로 판단된다. 이러한 결과는 이 pH 영역에서 용액의 산화환원 조건에 따라 우라늄이 U(OH)₄(aq) 혹은 UO₂²⁺로 존재하는데,¹ 우라늄이 U(OH)₄(aq)인 U(IV)로 존재하기 때문에 UO₂²⁺와 달리 양이온 교환칼럼을 빠르게 통과하는 것으로 생각된다. 0.1 M hydrazine으로 희석

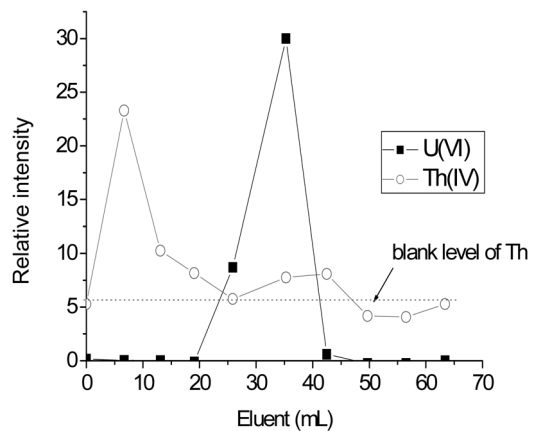


Fig. 1. Chromatograms of Th(IV) and U(VI) passed through a cation column packed with Dowex AG 50W-X8.

한 용액의 경우는 약 9.0의 높은 pH 때문에 우라늄 침전이 형성되었다.

4가와 6가의 플루토늄을 분리하기 위하여 사용한 Lichrorep Si60을 충전한 칼럼에 0.1 M Na₂S₂O₄로 희석한 용액을 넣고 0.01 M HClO₄를 칼럼에 흘려준 경우, 대부분 칼럼에 흡착되는 4가 플루토늄과 달리¹³ 시료내 70% 이상의 우라늄이 용리되었다. 이는 같은 약탄축 원소지만 플루토늄과 우라늄의 산화수에 따른 흡착 특성이 서로 다른 것으로 판단된다.

질산 매질의 우라늄 용액에 단순히 hydrazine, Na₂S₂O₄, 철 분말 혹은 ferrous sulfamate를 각각 첨가하여 희석시킨 경우, Fig. 2(b)와 같이 U(IV)가 검출되지 않았다. 이는 이들 환원제에 의해 U(VI)가 U(IV)로 쉽게 환원되지 않음을 의미한다. 또한, 용액에 철 분말이 첨가된 경우 용액중 우라늄 농도가 크게 감소하였다. 이러한 현상은 U(VI)가 철에 흡착하였거나 철에 의해 환원된 U(IV)가 U(VI)보다 용해도 훨씬 작아 침전된 경우인데,¹⁵ Na₂S₂O₄와 같은 강 환원제가 첨가된 용액에서도 U(VI)이 대부분 환원되지 않았으므로 전자의 경우가 더 타당성이 있을 것으로 생각된다.

3.2. 분광법을 이용한 확인

혼합산 매질에서 우라늄산화물을 녹인 우라늄 용액을 UV/Visible 흡수스펙트럼 측정된 결과, Fig. 3과 같이 650 nm 부근에서 큰 U(IV) 피크가 관찰되었다¹¹. 그러나 용액을 희석할 경우 pH가 증가하여 산화수가 달라질 수 있는데, 이를 확인하기 위하여 0.1M Na₂S₂O₄로 1000배 희석한 용액 중 총 우라늄 농도를 ICP-MS로 측정된 결과, 6.4 mg/L의 우라늄이 검출되

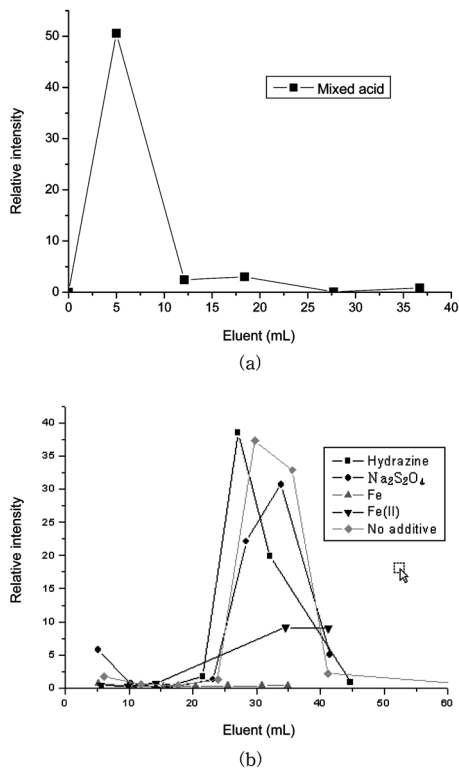


Fig. 2. Chromatograms of the uranium solutions. Separation condition was the same as Fig. 1 and uranium sample solutions prepared from Table 1; (a) mixed acid (b) others

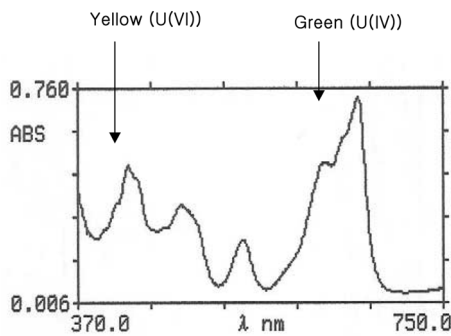


Fig. 3. UV/Visible absorption spectrum of the uranium dissolved in a mixed acid.

었다. LIFS를 이용하여 510 nm에서 U(VI)의 양을 측정한 결과는 아무런 U(VI)의 피크가 발견되지 않았으므로 U(VI)의 양이 이 기기의 측정한계인 0.4 $\mu\text{g/mL}$ 이하로 생각된다. 따라서 이 용액 중 우라늄은 대부분 U(IV)로 존재하는 것으로 재확인되었다.

4. 결 론

Ferrous sulfamate를 첨가한 인산과 황산의 혼합산으로 우라늄산화물을 용해한 경우 4가 우라늄(U(IV))을 생성되었으며, 질소 분위기에서 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 로 1000 배 희석한 용액에서도 U(IV)가 유지되었다. 그러나 질산 매질에 포함된 6가 우라늄(U(VI))은 hydrazine, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 철 분말 혹은 ferrous sulfamate에 의해 U(IV)로 쉽게 환원되지 않았다. U(IV)와 U(VI)는 Dowex AG 50W-X8로 분리가 가능하였으나, Lichroprep Si60을 사용할 경우 Pu(IV)와 Pu(VI)의 분리조건으로는 분리가 되지 않았다. 용액중 U(IV)의 존재는 ICP-MS와 LIFS를 사용하여 간접적으로 재확인할 수 있었다. 이 연구에서 얻은 U(IV) 이온의 제조방법과 산화수 확인방법은 향후 지하 처분환경에서 사용후핵연료의 부식특성 등을 연구하는데 크게 기여할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. Takeda, S. Shima, H. Kimura and H. Matsuzurt, The aqueous solubility and speciation analysis for uranium, neptunium and selenium by the geochemical code (EQ3/6), JAERI-Research 95-069, 일본원자력연구소 (1995).
2. 한필수 외, “고준위폐기물 처분기술 개발 : 지하 핵종 거동 규명 연구”, KAERI/RR-2326 /2002, pp. 74-98, 한국원자력연구소 (2002).
3. M. Nogami, Y. Hirose, T. Arai, Y.-Z. Wei and M. Kumagai, *J. Alloys and Compounds*, **451**, 358-360(2008).
4. T. Arai, Y. Wei and M. Kumagai, *J. Alloys and Compounds*, **451**, 400-402(2008).
5. R. Wade and T. J. DiChristina, *FEMS Microbiol. Lett.*, **184**(2), 143-148(2000).
6. T. Behrends and P. V. Cappellen, *Chemical Geology*, **220**, 315-327(2005).
7. E. Liger, L. Charlet and P. Van Cappellen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(19/20), 2939-2955(1999).
8. G. R. Choppin and L. F. Rao, *Radiochim. Acta*, **32**, 43-53(1984).

9. G. Geipel, *Coordination Chemistry Reviews*, **250**, 844-854(2006).
10. G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler and H. Nitsche, *J. Alloys and Compounds*, **271-273**, 201-205(1998).
11. S. Butorin, K. Ollila and Y. Albinsson, Reduction of uranyl carbonate and hydroxyl complexes and neptunyl carbonate complexes studied with chemical- electrochemical methods and RIXS spectroscopy, POSIVA 2004-01, POSIVA, Helsinki, Finland (2004).
12. M. C. Duff and C. Amrhein, *J. Chromatography A*, **743**, 335-340(1996).
13. 김승수, 전관식, 강철형, *분석과학회지*. **14(1)**, 28-33(2001).
14. Cross J. E. et al., Actinide speciation further development and application of laser induced photoacoustic spectroscopy and voltammetry, UKAEA report, AERE R13299, HARWELL laboratory, UK (1989).
15. Y. Wang and K. Salvage, *Applied Geochemistry*, **20**, 1268-1283(2005).