

제 1 장 우라늄 용해화학

한국교통대학교 화공생물공학과 박병홍

1.1. 우라늄

일반적으로 우라늄은 희귀원소로 간주되지만, 실제로는 광범위하게 분포되어 있으며 매장량도 풍부하다. 그러나, 고농도의 우라늄 광산은 매우 드문 편이다. 우라늄의 동위원소들은 모두 방사성이며, 질량수 227에서 240까지 분포되어 있다.

표 1.1 우라늄 동위원소

Mass (amu)	Atom percent in natural uranium	Half-life	Radioactive decay		Reaction with 2200 m/s neutrons		
			Type	Effective MeV	Cross section, b		Neutrons per fission
					(n,γ)	Fission	
232.037168	-	72 yr	α	5.414	73.1	75.2	3.13
233.039522	-	1.62E5 yr	α	4.909	47.7	531.1	2.492
234.040904	0.0056	2.47E5 yr	α	4.856	100.2	-	-
235.043915	0.7205	7.1E8 yr	α	4.681	98.6	582.2	2.418
236.045637	-	2.39E7 yr	α	4.573	5.2	-	-
237.048608	-	6.75 day	β	0.112	411	-	-
238.05077	99.274	4.51E9 yr	α	4.268	2.70	-	-
239.0543	-	23.5 min	β	0.400	22	14	-

표 1.1에는 우라늄의 주요 동위원소들과 그 중요한 핵 특성을 수록해 놓았는데, 표에 의하면, U^{235} 와 U^{238} 만이 충분히 긴 반감기를 가지고 있어서, 생성된 후 오랜 기간 동안 존재할 수 있다. 천연 우라늄은 거의 U^{238} 로 구성되어 있고, 소량의 U^{235} (0.72 %)와 U^{234} (0.0058 %)를 포함하고 있는데, 이 중 U^{235} 만이 천연적으로 핵분열성 핵종이다. U^{234} 와 U^{238} 의 존재비는 반감기의 비와 동일한데, 그 이유는 U^{234} 가 U^{238} 의 붕괴생성물로서, 모핵종과 영속평형을 이루고 있기 때문이다. 천연 우라늄은 기체 확산에 의해 분리되어, U^{235} 의 함량이 높은 농축 우라늄으로 변환되어 핵연료로 사용하게 된다. 원자로 내에서 토륨이 조사화 되면 합성된 핵분열성 핵종인 U^{233} 이 생성되는데, 강한 감마(γ)방사선을 가진 U^{232} 에 의해 오염되어 있기 때문에, U^{233} 을 포함한 핵연료는 취급하기가 매우 어렵다. U^{236} 과 U^{237} 은 U^{235} 가 포함된 핵연료에서의 연속적인 중성자 포획으로 생성되는데 둘 다 유해한 오염물질로 작용한다. 즉, 긴 반감기를 가진 U^{236} 은 중성자를 흡수하여 핵연료의 반응도를 감소시키며, 또한 U^{237} 의 경우, 방사능을 천연우라늄보다 낮게 유지하기 위해서는 조사된 핵연료를 150일 정도 냉각하는 과정이 필요하다. U^{238} 의 중성자 포획으로 생성되는 U^{239} 는 2번의 β방사에 의해 Pu^{239} 로 변환된다. U^{239} 는 반감기는 매우 짧지만, 원자로의 정지 직후에는 붕괴열의 생산에 많은 기여를 한다. 방사선 안전의 관점에서 볼 때, 우라늄의 농축 및 정제과정에서 원광의 방사능을 감소시키는 것이 매우 중요한데, 가장 위험한 불순물들은 U^{234} 의 붕괴 생성물로서 비교

적 긴 반감기를 가진 (α)방출체인 Th^{230} 과 Ra^{226} 이라 할 수 있다. 특히 Ra^{226} 의 자핵종인 Rn^{222} 는 기체로 존재하므로 확산이 매우 빠르며, Po^{210} 은 매우 독성이 강한 알파 방사체이다. 우라늄광산과 농축공정에 있어서 방사성 위험은 우라늄 자체보다는 이들의 존재에 기인한다.

1.1.1. 우라늄의 방사성 붕괴 계열들

우라늄의 동위원소들은 각각 연속적인 알파와 베타 붕괴 반응들로 이루어진 4개의 가능한 방사성 붕괴계열들 중의 하나의 요소로 작용한다. U^{238} 은 $4n+2$ 계열의 가장 긴 반감기를 가진 모핵종이며, U^{234} 를 포함하고 있다. 우라늄이 모든 붕괴 생성물과 붕괴 평형에 도달했다고 가정하면, 천연 우라늄 106 g당 U^{238} 과 그 붕괴 생성물 등에 의한 방사능은 0.33Ci/MgU이 된다. U^{238} 의 자핵종 중에서 주된 방사선학적 관심이 되는 것은 긴 반감기를 가진 Th^{230} 과 Ra^{226} , 그리고 기체 상태의 Rn^{222} 이다. 이 계열의 최종안정 생성물은 Pb^{206} 이다. U^{236} 은 $4n+3$ 계열의 모핵종이며, 붕괴 반응의 결과 Pb^{207} 이 최종 생성물로 나타난다. 평형상태에서, 1 Mg의 천연 우라늄에 포함된 U^{235} 와 그 자핵종 들에 의한 방사능은 총 0.015Ci/MgU으로, U^{238} 의 경우와 비교할 때 22분의 1에 불과하므로, 천연 우라늄의 방사능을 계산할 때 무시할 수 있다.

U^{236} 은 $4n$ 계열의 모핵종으로, (α)방사로 말미암아 Th^{232} 로 변환되는데, 그 최종 생성물은 Pb^{208} 이다. 토륨은 연속 반응에 의한 중성자 포획으로 핵분열이 가능한 핵종인 U^{233} 을 생산해 내는 천연의 잠재 핵분열성 핵종이므로 원자력기술의 측면에서 볼 때, 매우 중요하다. 특히, 열중성자 원자로의 경우 U^{235} 나 Pu^{239} 보다 흡수된 중성자 당 생산하는 중성자의 비율이 크므로, U^{233} 은 큰 이점을 가지고 있다. U^{237} 은 (β)붕괴하여 자연적으로 존재하지 않는 유일한 $4n+1$ 계열의 가장 반감기가 긴 핵종인 Np^{237} 이 되는데, 최종 안정생성물은 Bi^{209} 이다. 이 계열의 Th^{229} 와 반감기가 짧은 자핵종들이 Np^{237} 를 포함한 조사 후 핵연료에서 발생한 고준위 방사성 폐기물을 수십 만년 동안 보관한 후에도 남아 있는 방사성 독성에 주로 기여한다. 이들 자핵종들은 160,000년의 반감기를 가진 U^{233} 과 영속 평형을 이루게 된다.

1.1.2. 금속 우라늄

우라늄은 은백색의 광택 있는 금속으로, 강한 염기성을 가지므로, 그 화합물은 금속으로 환원되기 어렵다. 따라서, 우라늄은 매우 반응성이 크며, 금속과 함께 여러 종류의 금속간 화합물을 형성한다. 우라늄 합금은 강도나 부식 저항성, 방사화 안정도 등이 우라늄 자체에 비해 크게 개선되므로 매우 중요하다.

금속 우라늄의 경우, 다른 화합물보다 원자 밀도가 높기 때문에, 높은 핵반응력을 필요로 하는 연구용 원자로 등에 있어서, 핵연료의 우선적인 형태를 쓰이고 있다. 우라늄은 3가지의 동소체적 변형(α , β 와 γ)을 가지는데, 그 상과 전이온도는 표 1.2와 같다.

표 1.2 금속 우라늄 상 전이온도

Transition temperature, °C	Phase	Crystal system
662	Solid α	Orthorhombic
772	Solid β	Tetragonal
1133	Solid γ	Cubic

~3900	Liquid	
	Vapor	

이들의 결정격자는 금속의 성질을 결정하는 중요 요인이므로 금속의 연료를 설계할 경우, 상변화를 반드시 고려해야 한다.

금속 우라늄의 밀도는 온도에 따라 매우 급격하게 변화하는데, 특히 β -상으로의 전이가 일어나는 662°C 에서 밀도의 변화가 가장 크게 일어나므로, 이 온도 이상에서 금속 우라늄을 연료로 사용하는 원자로는 운전하지 않는 것이 바람직하다. α -상이 안정된 저온에서도, 온도 순환 중 급격한 밀도의 변화와 불균등한 열 팽창계수 때문에 연료 집합체의 심한 뒤틀림과 신장을 초래하므로 조사 전에 특별한 처리를 해주어야 한다. 또한, 상 변화는 핵연료로서 금속의 이용을 크게 제한하므로, 많은 연구의 대상이 되어 왔다. 분석방법으로는 전도도 및 팽창도의 측정, 고온 X선 결정학 등이 있으며, 그 결과 상변태도는 그림 1.1과 같다.

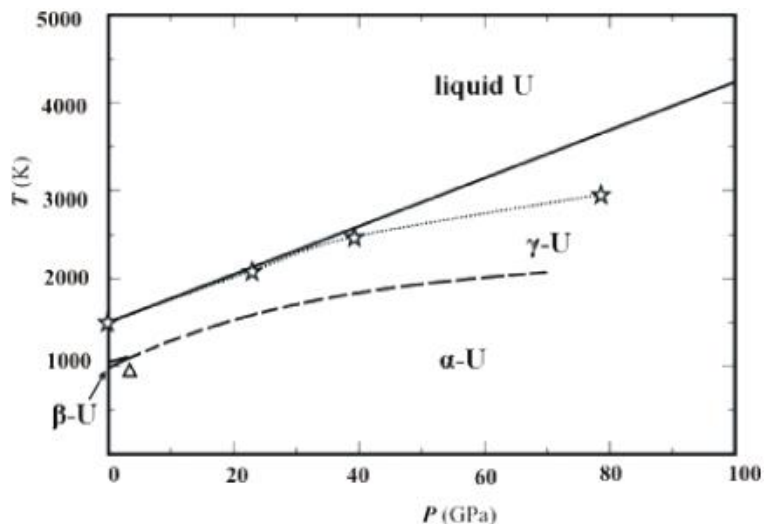


그림 1.1 우라늄의 상변태도

우라늄은 부드러운 금속이지만 가공-경화의 경향 때문에 가공하기 어려우며, α 온도 범위에서 열처리를 하여 가공-경화에 의한 영향을 제거한다. 극히 비등방성금속의 경우, 기계적 특성은 방향의 영향을 많이 받으므로, 적절한 합금과 β 열 처리로 우라늄내의 결정구조를 임의로 만든다.

우라늄이 중성자에 의해 조사되면, 변형과 팽창이 일어나는데, 이러한 효과를 최소화시키는 야금학적 특성을 강화시키기 위해, 주조와 열처리의 방법 등을 사용한다. 조사 후 체적 증가의 주된 요인은 기포의 생성과 기계적 케비테이션 등이다.

1.2. 우라늄 화합물

우라늄 화합물은 3, 4, 5와 6 등 양의 원자가 상태로 제조된다. 또한 UO_3 는 MoO_3 와 WO_3 와 같이 약산이며, Na_2UO_4 및 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 등의 염을 형성한다. 3가의 우라늄 이온은 물을 수소로 환원시키므로 3가 우라늄 화합물의 안정된 수용액은 제조할 수 없다. 4가 우라늄 화합물은 6가 형태로 산화될 수 있다는 점 이외에 지르코늄이나 토륨의 화합물과 일반적으로 유사하다. 5가의 우라늄

화합물은 쉽게 4가와 6가의 형태로 불균등화 하므로 별로 중요하지 않다. 6가 우라늄의 성질은 다른 6가의 몰리브데늄이나 텅스텐과 일반적으로 비슷하며, 수용액 중에서 6가의 우라늄은 우라닐 이온 UO_2^{2+} 를 형성한다.

1.2.1. 산화물

주요 화학량적 우라늄 산화물에는 UO_2 , U_3O_8 , UO_3 와 $UO_4 \cdot 2H_2O$ 가 있으며, 이들에 관한 자료는 표 1.3에 나타나 있다. 이산화 우라늄 UO_2 는 경수로, 중수로 및 고속 증식로에서 가장 널리 쓰이는 핵연료의 형태로, 용융점인 $2760^\circ C$ 근처까지 심각한 기계적 약화를 초래하지 않고 가열할 수 있는 안정된 세라믹이다. 또한 물과 반응하지 않으므로 수냉식 원자로에서 피복관의 누설에 영향을 받지 않는다. 그 외에도 핵연료로의 장점을 들면, 금속우라늄과는 달리 방사선 조사에 따른 비등방성 뒤틀림이 없고, 비교적 저온에서 결정구조를 변화시킬 수 있다. 고농축의 이산화 우라늄을 핵연료로 쓰는 경우, 알루미늄 금속이나 스테인리스 강 등의 열전도체내에 분말의 형태로 삽입하여 우라늄의 분열로 발생한 동력을 열교환체로 신속하게 전달되게 한다. 천연 혹은 저농축의 우라늄은 핵연료로 사용할 경우, 적합한 형태로 성형하여 냉각수에 대한 저항력이 강한 피복관에 넣는다. 또한 고온 특성이 뛰어나므로 내화물질로 널리 쓰이는데, 주된 단점은 금속 우라늄과 비교하여 원자밀도와 열전도도가 낮다는 것이다.

표 1.3 우라늄 산화물

Oxide	Color	Melting point, $^\circ C$	Density, g/cm^3	Method of formation
UO_2	Brown	2760	10.97	Reduction of UO_3 by H_2
U_3O_8	Black	Decomposes	8.38	Oxidation of UO_2
UO_3	Orange	Decomposes	7	Ignition of $UO_2(NO_3)_2$
$UO_4 \cdot 2H_2O$	Yellow	Decomposes	4.66	Precipitation by H_2O_2 from solutions of UO_2^{2+}

U_3O_8 은 역청 우라늄광에 포함된 주된 우라늄 함유 화합물로서 UO_2 를 산화시키거나 UO_3 를 가열하여 만들 수 있다. 가장 흔한 우라늄의 산화물 형태이며, 공기가 존재할 때 낮은 산화 상태나 보다 높은 산화상태의 우라늄을 포함한 화합물이 $700^\circ C$ 이상에서 연소될 때 생성된다. 공기 중에서 $650^\circ C$ 에서 $900^\circ C$ 까지 안정하며, 밀도가 높기 때문에 중력분리의 방법을 써서 역청 우라늄광으로부터 침출시킬 수 있다.

삼산화 우라늄은 원광이나 핵연료로부터 우라늄을 정제할 때 생기는 중간체로서 종래의 용매추출 정제 시 얻을 수 있는 과산화 우라늄이나 질산 우라닐염이 $450^\circ C$ 이하에서 분해될 때 생성된다. 수개의 수화물을 포함하는 서로 다른 구조적 변형으로 존재하며, 색깔은 노랑에서 빨강까지 변화하는데, $750^\circ C$ 에서 수소나 암모니아에 의해 쉽게 이산화 우라늄으로 환원된다. 한편 우라늄의 산화물 중에서 상온에서 $450^\circ C$ - $600^\circ C$ 부근까지 안정된 유일한 종류로, UO_3 의 분해가 일어나는 온도에서 $650^\circ C$ 에 이르기까지, 안정된 산화물의 구조는 UO_3 와 U_3O_8 의 구조 사이를 연속적으로 변화한다.

과산화 우라늄은 $UO_4 \cdot 2H_2O$ 의 형태로 존재하며, pH 3-4와 $70^\circ C$ - $80^\circ C$ 의 온도하의 질산 우라닐염

과 과산화수소로 이루어진 수용액에서 침전에 의해 만들어진다. 이런 조건에서 침전물을 형성하는 양의 이온은 거의 없으므로, 이러한 침전 방법은 농축 우라늄을 대규모로 생산하는 절차로 쓰이고 있다. 무수상태로는 존재하지 않으며, 90°C에서 195°C까지의 온도에서 가열할 때, 물이 제거되지만 산소의 일부도 제거되어 U₂O₇이 생성된다. 이때 생긴 U₂O₇은 좀 더 가열하거나 물로 처리하면 산소를 방출한다.

일산화우라늄은 오염상으로 특정 조건에서 우라늄이 부분적으로 산화되었을 때 발견된다. UC 및 UN 등과 고용체를 형성하며, 최소한 이들 화합물 중 하나에 의해 오염되지 않은 상태로는 존재하지 않는다. U₄O₉과 U₃O₇은 UO₂가 U₃O₈으로 산화되는 과정의 중간체이다.

1.2.2. 수소화물

우라늄은 수소화물, UH₃는 우라늄 금속과 수소를 250°C 이상의 온도와 해리압력, P_{H₂}이상에서 반응시켜 만든다. 해리압력, P_{H₂}는 다음의 식에 의해 결정된다.

$$\log_{10} P_{H_2}(\text{Torr}) = -\frac{4480}{T(^{\circ}\text{K})} + 9.20 \quad (1.1)$$

한편, 진공이나 산화성 기체로부터 보호할 수 있는 매질 내에서 가열하면, 차례로 분해되어 매우 반응성이 높은 미세 분말의 금속이 된다. 수소화물은 물질을 보호산화막으로 둘러싸는 조절된 산화를 통해 자발적인 발화에 대하여 안정적으로 만들 수 있다. 우라늄과 지르코늄의 수소화물로 이루어진 고용체는 TRIGA 원자로의 연료로 사용되며, 수소화물은 강력한 환원제로 많은 순수한 우라늄의 화합물을 제조할 때 유용한 물질이다.

1.2.3. 탄화물

표 1.4에는 우라늄의 여러 탄화물이 수록되어 있다. 우수한 내화물인 UC는 1800°C의 우라늄 산화물과 흑연이나 금속과 탄소 혹은 탄화수소의 혼합물을 가열하여 만들어진다. 특히 고속증식로의 연료로 각광을 받고 있는데, 그 이유는 이산화 우라늄보다 원자밀도와 열 전도도가 높고, 감속능이 낮기 때문이다. UC₂는 고온의 기체 냉각로용 연료로 지정되어 있으며, U₂O₃는 제한된 안정성의 영역을 가지므로 별로 중요하지 않다. UC₂는 2400°C에서 UC, U₂ 혹은 U과 추가의 흑연을 반응시켜 만든다. 한편 UC는 UO₂와 UN과 함께 고용체를 형성할 수 있다. 탄화물은 상온에서만 안정하여, 습한 공기와 반응하거나, 물 또는 증기와 신속히 반응하므로, 수냉식 원자로에서는 쓸 수 없다.

표 1.4 우라늄 탄화물

	UC	UC ₂	U ₂ C ₃
Melting point, °C	2525	2350-2475	Transforms to UC + UC ₂ at 1750-1820 °C
Boiling point, °C		4100-4370	
Thermal conductivity, W/(cm·°C)	0.188 at 119-236 °C	0.343 at 50 °C	
Theoretical density,	13.63	11.68	12.88

g/cm ³ at 25 °C			
----------------------------	--	--	--

1.2.4. 질화물

질화 우라늄은 이론적으로 밀도가 14.32g/cm³이고 2630°C 부근에서 녹는다. N¹⁵로 이루어진 UN은 높은 원자밀도, 저감속과 높은 용점을 가지고 있기 때문에 고속로의 개량연료로 각광을 받고 있다. UN은 정확한 비율의 질소나 암모니아와 UH₃을 반응시켜 만드는데, 습한 대기나 물과 신속하게 반응하는 성질이 있다. 옅은 회색을 띠고 있으며, 1700°C 까지는 안정하다. 700-800°C의 진공에서 분해되는 U₂N₃와 높은 질소압을 필요로 하는 UN₂사이의 어떤 조성도 단일 고체상을 이루고 있다.

1.2.5. 할로겐화물

표 1.5에는 우라늄의 할로겐화물의 종류와 중요특성을 수록해 놓았다. 할로겐화물은 우라늄의 화합물 중에서 중요한 종류에 속하지만, 특히 불화물은 원자력 화학 기술에서 널리 쓰이고 있다. UF₄는 UF₆와 금속 우라늄을 생산하는 과정의 중간체로서 UO₂를 잉여의 HF증기와 반응시켜 만든다.



표 1.5 우라늄 할로겐화물의 특성

Compound	Color	Temperature, °C		X-ray crystal density at 25 °C, g/cm ³
		Melts	Boils at 1 atm	
UF ₆	Black	~1427		8.95
UF ₄	Green	1036	1457	6.70
U ₄ F ₁₇	Black	430	Disp.	6.94
U ₂ F ₉		390	Disp.	7.06
UF ₅	White	348	Disp.	6.45
UF ₆	Colorless	64.05	56.54	5.06
UCl ₃	Olive green	837	1657	5.51
UCl ₄	Dark green	590	789	4.87
UCl ₅	Red brown	327	Disp.	3.81
UCl ₆	Black	179	392	3.59
UBr ₃	Dark brown	730	Disp.	6.53
UBr ₄	Brown	519	777	5.35
UI ₃	Black	~680		6.76
UI ₄	Black	506	757	

저용해의 공용합금인압 ZrF₄, BeF₂와 ⁷LiF에 녹여서, ²³⁵UF₄는 용융염로의 연료로 사용하고 있다. UF₆는 상온에서 휘발성인 유일한 우라늄의 화합물이다. 우라늄 농축을 위한 기체화산, 기체원심분

리 및 공기 역학의 공정에서 중요한 작업유체로 사용된다. 상온에서는 무색, 휘발성의 눈 모양 고체로 용융되지 않고 곧 바로 승화한다. 1137mmHg이상의 압력과 64°C 이상의 온도에서 액체가 되는데, 그 상변태도는 그림 1.2에 나타나 있다.

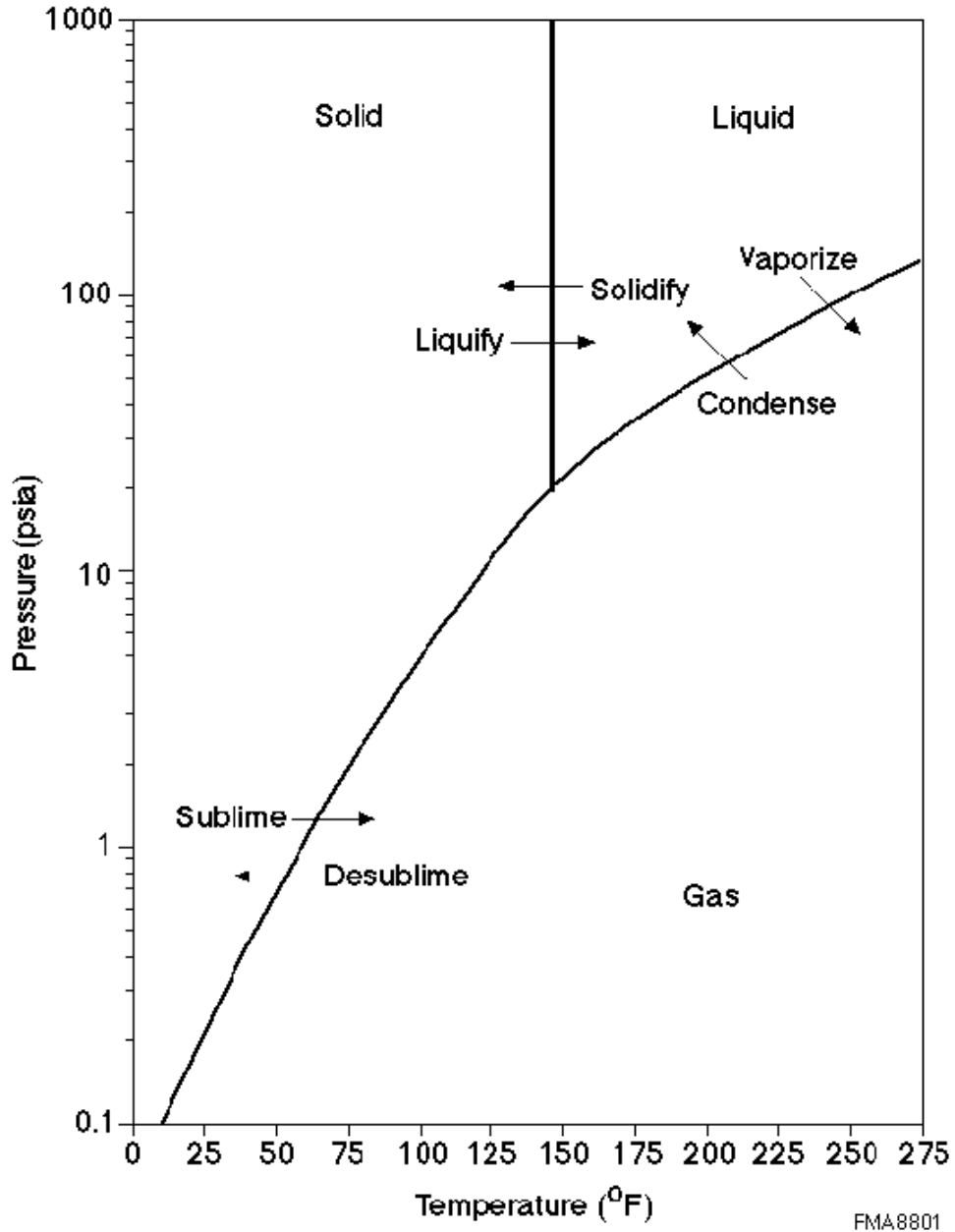


그림 1.2 UF₆의 상변태도

UF₆는 UF₄를 직접 플루오르화 반응에 의해 쉽게 제조할 수 있지만, 불소원소와 어떤 우라늄화합물과도 고온에서 가열하여 얻을 수 있다. 또한 700-800°C의 온도에서는 UF₄와 건조산소를 반응시켜도 제조된다.



이 공정은 비교적 비싼 불소기체를 필요로 하지 않으므로 경제적이지만, 특정 조건하에서는 UF₅ 등을 생산하는 부반응이 일어나기도 한다. 또한 아래의 반응에 의해 불화나트륨에 가역적으로 흡착된다.



100°C 이하에서는 UF₆의 분압이 매우 낮기 때문에 불화나트륨은 UF₆를 포착하는 뛰어난 작용물로 쓰인다. 300-400°C의 온도범위에서는 쉽사리 탈착반응이 일어나며, 완전 탈착을 위해서는 분해반응을 역전시키기 위해 불소를 첨가해야 한다.



UF₆는 물과 활발하게 반응하여, 상당한 열을 내면서 불화 우라닐염이나 불화 수소산을 형성한다. 600°C 부근에서는 수소에 의해 환원되어 UF₄와 불화수소를 형성한다. 중간 불화물인 U₄F₁₇, U₂F₉과 UF₅는 UF₄를 부분적으로 플루오린화 하거나 비교적 낮은 온도에서 UF₄와 UF₆를 반응시켜 만들 수 있다. 가열하게 되면 이들 화합물은 UF₄와 UF₆로 불균등하게 나누어 진다.

우라늄의 염화물은 불화물만큼 두드러진 역할을 하지는 못하지만, 최근에 제시되고 있는 사용 후 핵연료의 재처리방법에 있어서는 우라늄 합금이 염소화 되어 이 성분의 우라늄-염소화합물을 형성한다. 그러한 화합물로는 UCl₃, UCl₄, UCl₅와 UCl₆ 등의 4가지가 알려져 있다. 우라늄의 높은 염화물 들은 500°C 이상의 온도에서 수소에 의해 UCl₃로 전환된다. UCl₃은 암녹색에서 흑색까지 변화하는 결정물질로, 835°C에서 녹고 밀도는 5.51g/cm³이다. UCl₄는 고온에서 산화우라늄과 강한 염소화제인 기체 CCl₄와 반응시키거나, 염소기체를 금속 Cl₃혹은 탄소와 결합시켜 만들 수 있는데, 매우 흡습성이 강해서 UOCl₂로 가수분해된다. UCl₆는 이론적 관심의 대상인데, 그 이유는 UF₆를 제외하고는 산소를 포함하지 않은 유일한 6가의 우라늄화합물이기 때문이다. UCl₅를 진공에서 불균등화시키거나, 높은 온도에서 UCl₄ 혹은 UCl₅를 염소와 반응시켜 만드는데, 습한 공기에서는 극히 불안정하여 폭발적으로 물과 반응, UO₂Cl₂를 형성한다. 가열하면 녹지 않고 분해되며, 브롬화물은 6가의 화합물이 존재하지 않는다는 점을 제외하면 염화물과 유사하다. 그 밖의 다른 할로겐화물은 실질적인 중요성이 별로 없다.

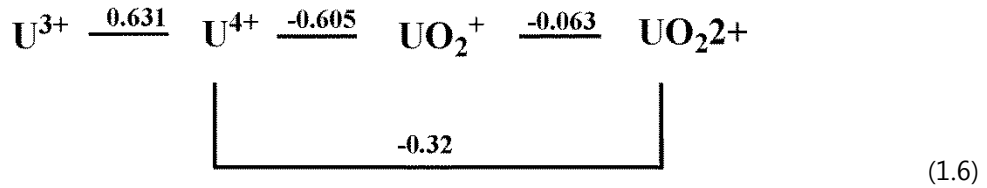
1.3. 용해화학

많은 우라늄의 화합물들은 물 혹은 상과 같은 수용액에 녹는다. 따라서 우라늄의 용해화학에 관한 연구의 중요한 부분은 우라늄을 포함한 수용액의 거동에 관련된 것이다. 이들 용액은 일반적으로 전해질로서 존재하는 우라늄을 양이온으로 포함하고 있다. 우라늄 염의 다수가 알코올이나 에테르 등 산화된 유기용매에서 매우 높은 용해도를 갖는다. 이러한 특성은 기술적으로 매우 중요한 여러 가지의 이상 평형을 가져오는데, 이러한 유기용액들이 선택적으로 수용액으로부터 우라늄을 추출해서, 상당한 정도의 우라늄 정제를 수행할 수 있기 때문이다. 우라늄의 분자 유기 화합물과 불화우라늄을 포함하는 약간의 분자무기화합물은 다른 용매보다 무극성 유기 용액에서 잘 녹는다.

1.3.1. 수용액 중 우라늄의 산화상태

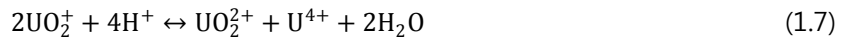
수용액 중 우라늄의 산화상태는 +3에서 +6까지 분포하는데, 산성용액에 존재하는 비착화 종은 일반적으로 U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ 와 UO_2^{2+} 등으로 표기한다.

UO_2^+ 와 UO_2^{2+} 이온은 우라늄 원자와 일직선상에 결합된 2개의 산소원자를 포함하고 있다. 3가와 5가의 상태는 수용액 중에 일시적으로만 존재한다. 3가의 상태는 매우 강한 환원제이어서 수용액 으로부터 수소를 발생시킨다. 5가의 상태는 불균등화되어 4가와 6가 상태의 혼합물이 된다. 이러한 거동은 1M과 염소산 용액 중에서 우라늄 산화-환원 전원에 기초하여 예측할 수 있다.



3가의 우라늄을 포함한 수용액을 제조하는 방법에는 전해에 의하여 또는 알루미늄과 같은 금속의 환원제를 사용하여 U^{4+} 와 U^{6+} 를 환원시키는 방법이 있다.

5가의 우라늄이온, UO_2^+ 는 우라늄을 포함한 산화-환원반응에서의 중간체로 관찰되는데, 주된 반응은 다음의 불균등화 반응이다.



5가의 우라늄이온은 다른 우라늄 이온들처럼 쉽사리 착이온, 불용성 염이나 유기추출종 등을 형성하지 않는다.

위의 결과로 볼 때, 4가와 6가의 우라늄 이온만이 실제적인 중요성을 가진다.

1.3.2. 4가의 우라늄용액

4가의 우라늄 이온은 높은 전하에도 불구하고 수용액 중에 거의 존재하지 않는다. 높은 전하와 그에 따른 높은 전하밀도에서 예측할 수 있듯이, 이 이온은 광범위한 가수분해와 착이온 형성을 보여준다. 또한 산화전위의 측면에서 볼 때, 4가 우라늄의 용액은 많은 일반적인 산화물을 환원시킬 수 있으며, 실제로 이런 특성 때문에 화학용량분석에 이용된다. 매우 낮은 농도의 산소에 의해서도 4가의 우라늄은 산화될 수 있으므로, 그 용액은 공기 중에서 불안정하다. 공기, 질산염이온 혹은 다른 산화물질이 없는 경우, 4가의 우라늄 용액은 무한정 안정한다.

4가의 우라늄 용액은 일반적으로 우라닐염 용액의 환원에 의해 제조될 수 있다.

공화학적 방법으로는 개미산염이나 수산염 등의 유기 음이온을 이용하여 우라닐이온을 환원시키는데, 널리 쓰이지는 않고 있다. 다수의 시약을 사용하여 화학적 환원이 가능한데, 아연 아말감은 분석하는데 특히 유용한 시약이다. 화학적 방법에 의해 환원된 용액은 환원제의 산화 생성물을 포함하고 있으므로, 대규모의 환원에는 전기 환원법이 선호된다. 이들 방법에서는 양극에서 생성된 4가의 우라늄이 음극으로 이동하여 재산화하는 것을 막기 위해 이온교환 막이 쓰인다.

순수한 4가의 화합물은 수산화 암모늄을 써서 수용액으로부터 $U(OH)_4$ 를 침전시키고 적정한 산에 이를 녹여서 제조한다. 또한 무산용액을 얻기 위하여 염을 결정화하여 물에 재용해 시킨다. 황

화우라늄은 가장 일반적인 염인데, 다른 염화물, 브롬화물과 옥화물처럼 물에 녹는다. 질산 우라늄염은 불안정하여, 질소의 산화물을 유리시키면서 우라닐 질산염으로 점차 산화된다.

4가의 우라늄의 몇 가지 착이온 형성에 대한 평형상수는 표 1.6에 주어져 있다. 이온 크기로 미루어 볼 때, U^{4+} 이온은 Th^{4+} 이온과 일치하는 착물을 형성할 것으로 추정할 수 있으며, 안정도는 다소 큰 편이다. 착물은 또한 4가 우라늄과 수산염, 초산염 및 탄산염 등의 음이온 사이에서도 형성되며, 여러 킬레이트제, 특히 β 다이케톤이 U^{4+} 와 착물을 형성한다. 일반적으로 이들 착물들은 물에는 약간 녹으며, 무극성 유기용매에 더 잘 녹는다. 때때로 진공에서는 휘발성이 매우 강하다.

표 1.6 우라늄 4가의 착물반응 평형상수(25°C)

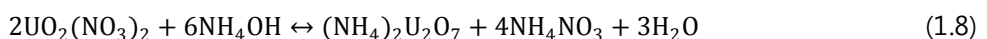
반 응 식	상 수	이온강도
$U^{4+} + Cl^- \leftrightarrow UCl^{3+}$	2.0 ± 0.5	1.0
$U^{4+} + Br^- \leftrightarrow UBr^{3+}$	1.5 ± 0.5	1.0
$U^{4+} + SCN^- \leftrightarrow USCN^{3+}$	31 ± 2	1.0
$U^{4+} + 2SCN^- \leftrightarrow U(SCN)_2^{3+}$	90 ± 30	1.0
$U^{4+} + HSO_4^- \leftrightarrow USO_4^+ + H^+$	330 ± 30	2.0
$U^{4+} + 2HSO_4^- \leftrightarrow U(SO_4)_2 + 2H^+$	7.4×10^3	2.0
$U^{4+} + HF \leftrightarrow UF^{3+} + H^+$	$> 10^6$	2.0

4가의 우라늄은 수용액으로부터 불용성의 수산염, 불화물 혹은 인산염의 형태로 석출된다. 수용액으로부터 석출된 UF_4 는 결정수를 포함하고 있는데, 물을 제거하기 위하여 가열하면 이 화합물은 부분적으로 가수분해되어 산불화물이 된다. 인산염, $U_3(PO_4)_4$ 는 고온의 농축된 우라늄이 황산에 용해될 때 나타난다.

1.3.3. 우라닐 용액

수용액 중 4가 상태의 우라늄은 형광성의 황색우라닐 이온, UO_2^{2+} 와 그 착물로 존재한다. 분광기 및 결정학에 의한 분석은 우라닐 이온이 선형임을 보여준다. 2개의 산소원자는 우라늄과 매우 강한 결합을 하고 있기 때문에, 4가의 상태로 환원되는 것 외에 어떤 공정으로도 산소원자를 제거할 수 없다. 2개의 산소원자와 높은 산화도를 가진 금속 우라늄 사이의 특이하게 안정된 이러한 결합은 우라늄 5f 전자를 포함하는 결합에 의한 것으로 여겨진다.

일반적으로 우라닐 염의 용액은 UO_3 를 적정한 산에 용해시켜 쉽사리 제조할 수 있다. 여러 우라닐 염들, 질산염, 황산염, 초산염, 불화물, 염화물, 브롬화물 및 옥화물 등은 모두 잘 녹으며, 용액은 특징적인 황록색의 형광성을 가진다. 우라닐 질산염은 우라늄 금속이나 산화물을 질산에 녹여 얻을 수 있는데, 용액으로부터 UNH 로 불리는 황색의 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 형태로 결정화된다. 우라닐 질산염과 같은 용액 중 우라늄은 과산화수소를 첨가하여 정제할 수 있는데, 과산화수소는 옅은 황색의 $UO_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 를 선택적으로 침전시킨다. 우라닐 질산염용액에 수산화나트륨을 첨가하면 $Na_2U_2O_7$ 을 석출시킨다. 한편 수산화암모늄을 첨가시키면 다음의 반응에 의해 $(NH_4)_2U_2O_7$ 이 석출된다.



실제로 침전물들은 여러 조성의 혼합물로서 용해도는 매우 낮은 편이다.

우라닐 이온은 용액 중에서 거의 대부분의 음이온과 착물을 형성하는데, 표 4. 9에 우라닐 이온과 몇 개의 공통 무기 음이온들 사이의 착물 형성에 따른 평형상수가 수록되어 있다.

표 1.7 우라늄 6가의 착물반응 평형상수

반 응 식	°C	K	이온강도
$UO_2^{2+} + Cl^- \leftrightarrow UO_2Cl^+$	20	0.8	1
	10	0.58	2
	25	0.88	2
	40	1.14	2
$UO_2^{2+} + Br^- \leftrightarrow UO_2Br^+$	20	0.5	1
$UO_2^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow UO_2NO_3^+$	20	0.5	1
	10	0.30	2
	25	0.24	2
	40	0.17	2
	~21	0.21	4
$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow UO_2SO_4$	20	50	1
	10	63	2
	25	76	2
	40	96	2
$UO_2SO_4 + SO_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_2^{2-}$	20	7.0	1
	10	9.2	2
	25	9.3	2
	40	8.5	2
$UO_2^{2+} + HF \leftrightarrow UO_2F^+ + H^+$	25	51	0.05
	25	37	0.25
	25	27	1.0
	10	55	2.0
	25	26	2.0
	40	21	2.0
$UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} \leftrightarrow UO_2(CO_3)_2^{2-}$	25	$\sim 4 \times 10^{14}$	~ 2
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \leftrightarrow UO_2(CO_3)_3^{4-}$	25	$\sim 2 \times 10^{18}$	~ 2

고농도의 불화물, 황산염 혹은 탄산염 이온이 존재할 경우, 우라닐 착이온은 우라닐 질산염에 비해 유기용매에 의한 추출이 잘 안 된다. 매우 안정된 우라닐 황산염과 탄산염의 착음이온은 음이온 교환수지에 의해 강하게 포획되므로, 우라늄 원광의 침출에서 얻은 용액으로부터 우라늄을 정제, 회수할 때 쓰인다. 우라닐 이온은 불화물이온과 착물을 형성하려는 경향이 크기 때문에 우

라닐 황산염은 약전해질이다. 우라닐 탄산염의 착음이온은 탄산나트륨이나 암모늄의 수용액에 잘 녹는데, 이러한 성질을 이용하여 우라늄을 라듐, 철이나 납 등, 탄산염이온과 불용성 침전물을 형성하는 원소와 분리시킬 수 있다. 이 방법은 우라늄원광 공정에서 많이 쓰인다. 우라닐 이온은 최대 배위수가 6인데, 우라늄에 대한 총 배위수는 8이 된다.

1.3.4. 우라닐 화합물의 용매추출

앞에서 언급한 바와 같이 우라늄 이온은 안정된 유기 킬레이트 화합물을 형성 할 수 있다. 이 성질을 이용하여 수용액으로부터 우라늄을 추출할 수 있고 우리는 이것을 용매추출법이라 말한다. 우라닐 질산염, 염화물, 브롬화물, 티오-시안산염 및 낙산염 등은 알코올, 에테르, 케톤이나 에스테르 등의 많은 유기용액에 잘 녹는다. 어떤 용매에서는 회합된 물이 부분적으로 혹은 전부 우라닐 질산염으로부터 해리되어 제2의 상을 형성한다. 우라닐 질산염은 다른 액티나이드의 대다수 질산염들과는 달리 여러 유기용액에 잘 녹는 특이한 성질을 가지고 있다. 이러한 유기용매가 물과 잘 섞이지 않을 때, 이 용매는 수용액으로부터 우라늄을 추출하여 회합된 불순물과 분리시키는 용매 추출공정에 쓸 수 있게 된다. 용매추출의 이러한 응용은 우라늄원광의 침출용액이나 조사된 핵연료의 질산용액으로부터 우라늄을 추출, 정제하는데 매우 중요하다. 이러한 분리공정에 쓰이는 추출용매의 예를 표 4. 10에 수록하였다.

우라닐 질산염은 유기용액 중에 다소 복잡한 분자로 존재하는데, 2개의 전하를 가진 우라닐 이온이 하나의 전하를 가진 2개의 질산염 이온들과 결합하고 있다. 우라닐 질산염은 추출되면 유기용매와 어느 정도 착물을 형성하는데, 보통 우라늄 원자 하나당 2-4개의 유기분자가 착물화 된다. 여러 유기 용액에서 우라닐 질산염의 높은 용해도에도 불구하고 우라닐 질산염은 대부분의 유기용액과의 접촉 조건하에서 수용성 상태에 유리하게끔 분포되어 있다.

분포평형으로 수용액으로부터 우라닐 질산염의 추출을 강화시키기 위해서는,

표 1.8 우라늄 용매추출에 사용되는 유기용매들

Solvent	Formula	Application	Name of process
Diethyl ether	(C ₂ H ₅) ₂ O	Uranium purification	
Methyl isobutyl ketone	CH ₃ (CO)C ₄ H ₉	Irradiated fuel	Redox
Dibutyl ether of diethylene glycol	(C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄) ₂ O	Irradiated fuel	Butex
Triglycol dichloride	(ClC ₂ H ₄ O) ₂ C ₂ H ₄	Irradiated fuel	Trigly
Tributyl phosphate	(C ₄ H ₉) ₃ PO ₄	Uranium purification and irradiated fuel	Purex
Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ PO(OH)	Extract uranium from leach liquors	Dapex
Trioctylamine	(C ₈ H ₁₇) ₃ N	Extract uranium from leach liquors	Amex

수상에서 고농도의 질산염이온이 존재할 필요가 있다. 일반적으로 우라늄이 추출될 용액에 질산염이나 질산을 염석제로 첨가한다. 어떤 질산염도 우라늄 추출을 촉진시키지만 특히 물을 강하게

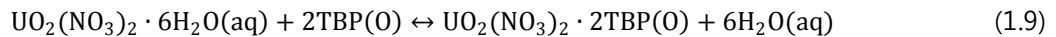
배위하는 양이온들을 포함한 질산염들이 좀 더 효과적이다.

그러나, 특정의 추출-분리 공정에 쓰일 염석제는 염석력에 의해서만 선택할 수는 없다. 염석제는 분리 공정 후에 고준위의 핵분열 물질로 이루어진 방사성 폐기물을 남긴다. 따라서 금속질산염을 사용할 경우, 그 용해도에 의해 저장하기 전 폐기물을 증발시켜 얻을 수 있는 체적 감소가 제한된다. 질산을 사용하면 폐기물로부터 증발시켜 재 사용을 위해 회수할 수 있으며 저장해야 할 고준위 방사성 폐기물의 체적도 감소한다. 그러므로 화학적으로 용매와 반응하지 않을 경우, 질산은 선호되는 염석제이다.

2-에틸 에테르는 수용액으로부터 우라닐 질산염을 추출하는 용매로 수 백 년 동안 알려져 왔으며, 최초의 핵분열 연쇄반응로에 쓰일 우라늄을 정제하는 방법으로 선택되었다. 그러나 이 용매는 휘발성, 가연성 및 독성이 매우 강하며, 추출을 원활하게 하기 위하여 수상에 나트륨, 알루미늄 혹은 칼슘의 질산염을 첨가해야 한다. 조사된 연료로부터 우라늄과 플루토늄을 회수하기 위하여 용매추출법을 처음 적용할 때는, 휘발성이 덜한 다른 산화된 용매들, 메틸 아이소부틸 케톤, 2-부틸 카비놀 및 3-글리콜 2-염화물 등이 쓰였다.

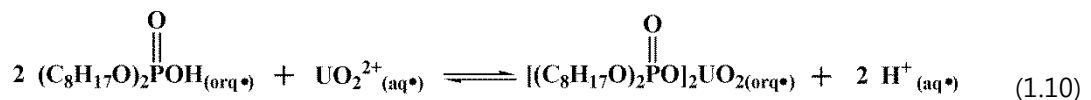
이들 용매들도 질산과 반응하거나 고체 염석제의 첨가를 필요로 하는 등의 단점을 가지고 있었다. 조사된 연료의 용매 추출 시 이들 용매보다는 Purex 공정에서 쓰인 3-부틸 인산염(TBP)가 우수하다. TBP는 고체 질산염을 추가하지 않고도 질산 용액으로부터 효율적으로 우라늄을 추출할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 천연우라늄을 정제할 때도 쓰인다.

위에서 언급한 용매들은 우라늄을 우라닐 질산염의 중성착물의 형태로 추출하는데, TBP를 사용하는 경우, 착물형성의 평형은 다음과 같다.

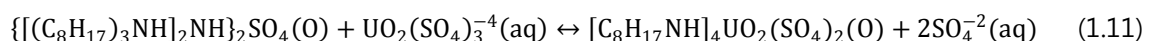


여기서 (aq)는 수상을, (O)는 유기물임을 나타낸다. TBP는 점성도가 높고 밀도가 물과 비슷하기 때문에, 추출용매로 사용할 때는 포화된 파라핀 족 탄화수소로 희석시킨다. 또한 추출에 방해가 되는 불순물을 포함하고 있는데, 주로 2-부틸인산과 부틸인산 등으로 추출용매를 사용할 때 화학적 침해나 방사선에 의해서도 생성된다. 이러한 불순물들은 산성이므로, 수성 알칼리 세정제를 이용하여 제거할 수 있다.

표 4. 10의 마지막 2개의 용매는 액체 이온 교환기라 불리는데, 수용성의 우라늄을 포함한 이온들과 반응하여 유기물에 녹는 화합물을 형성한다. 이 중 인산은 액체 양이온 교환기의 한 예인데, 다음의 평형을 통해 작용한다.



높은 분자량을 가진 몇 개 아민의 탄화수소 용액도 또한 추출용매로 사용할 수 있다. 3-옥틸아민이 액체 음이온 교환기의 한 예인데, 다음의 평형을 통해 작용한다.



긴 옥틸기 때문에 아민과 황산 우라늄 착물은 둘 다 탄화수소 희석제에는 녹지만, 물에서는 녹지 않는다. 이들 액체 이온교환기들은 침출액으로부터 우라늄을 추출하는데 있어서 TBP보다 나은 장점들을 가지고 있다. 분포 계수가 커서 묽은 침출액으로부터 더 높은 농도로 우라늄이 추출될 수 있다. 분포 평형에 있어서 수소나 황산염이온을 포함시키면 수상의 황산 농도를 조정해서 반응을 유기물이나 수상에 유리하도록 할 수 있다.