

KAERI/RR-1717/96

제 1 차년도
연차 보고서

장수명핵종 소멸처리 기술개발

Development of Long-lived Radionuclide
Transmutation Technology

군분리공정 기술개발

Development of Long-lived Radionuclide
Partitioning Technology

연구기관

한국원자력연구소

과학기술처

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서 번호	위탁기관보고서 번호	표준보고서 번호	INIS 주제 코드
KAERI/RR-1717/96			
제목/부제	군분리공정 기술개발		
연구책임자 및 부서명	유재형 (기반연구 그룹)		
연구자 및 부서명	이일희, 김용호, 권선길, 양한범, 김광욱, 정동용, 임재관, 김영환, 황두성, 이규일, 구재휴, 박원석		
출판지		발행기관	한국원자력연구소
페이지	292 P.	도표	있음(0), 없음 ()
참고사항			
비밀여부	공개 (0), 대외비 (), () 급비밀	보고서 종류	
연구위탁기관		계약번호	
초록 (15-20줄 내외)	<p>본 연구는 1단계에서 얻어진 각 단위공정을 공학시험용 군분리 시험공정으로 구성하기 위하여 분리 효율의 향상을 위한 공정 개선 및 새로운 분리 기술의 적용 가능성을 파악하고, 이의 최적의 분리 조건을 도출하는데 목표를 두어 (1) 수학적 모델링에 의한 개미산 탈질 반응기구 및 반응속도 규명, (2) DEHPA 추출 및 선택적 역추출 방법에 의한 MA와 RE의 상호분리 공정 평가, (3) 낮은 산도 영역에서 취급해야만 하는 DEHPA를 개선하기 위한 Zr-DEHPA의 제조 및 이에 의한 MA/RE의 공추출 및 선택적 역추출의 거동 특성, (4) 양이온교환 크로마토그래피에 의한 RE 원소의 흡착조건 및 용리 특성 조사, (5) 환원침전에 의한 Pd의 선택적 분리 환원제 선정 및 이의 분리조건 규명, (6) 고밀집 섬유 다발체 액-액 추출장치의 고안 및 실험적, 이론적 해석에 의한 이의 추출성능 분석과 GC (Glassy Carbon) 섬유 column 전극 전해장치를 이용한 혼합상에서의 in-situ 전해 역추출의 특성 및 2 성분계 금속이온 대상 상호분리 특성 조사, (7) Eu이 함유된 수용상, 유기상 및 혼합상을 각각 대상으로 하여 광화학 환원반응에 의한 Eu의 환원/침전 거동 조사 등을 수행하였다.</p> <p>상기의 실험결과는 MA 분리 효율을 향상시킬 수 있는 공정 개발에 직접적으로 응용될 뿐만 아니라, <u>2단계</u> 연구에서 수행할 예정인 공학 시험용 군분리 시험공정의 공정설계, 장치 설계 및 최적화에 중요한 기본 자료로 활용될 것이다.</p>		
주제명 키워드(10 단어 내외)	군분리, 소멸처리, 마이너 악티나이드, 란타나이드, 희토류, 고준위 방사성 폐기물		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-1717/96			
Title / Subtitle	Development of Long-Lived Radionuclide Partitioning Technology		
Project Manager and Department	Yoo, Jae-Hyung (Basic Research Group)		
Researcher and Department	Lee, Eil-Hee., Kown, Sun-Gil., Kim, Heung-Ho., Yang, Han-Beom., Kim, Kwang-Wook., Chung, Dong-Yong., Lim, Jae-Kwan., Kim, Young-Hwan., Hwang, Doo-Seong., LEE Kue-Il., Park, Won-Seok., Gu, Je-Hue.		
Publication Place		Publisher	KAERI
			Publication Date
Page	292 P.	Ill. & Tab.	Yes (0), No ()
			Size
Note			
Classified	Open (0), Outside (), () Class	Report Type	
Sponsoring Org.		Contract No.	
Abstract (About 15-20 lines)	<p>This study has been performed with focus on the Modification of the process, advancement of separation efficiency, adaptability check for another separation technology and optimization of separation conditions. The works are summarized as follows : (1) Kinetics of denitration with formic acid by mathematical modeling, (2) Evaluation of a mutual separation process for MA and RE using DEHPA, (3) Preparation of Zr-DEHPA, and its extraction and selective stripping behaviors to separate MA from RE, (4) Adsorption and elution behaviors of RE by anion-exchange chromatography. (5) Selection of reducing agent for selective separation of Pd, and its separation condition, (6) Development of a liquid-liquid extraction device composed of a highly packed fiber bundle, and its extraction behavior by experimental and theoretical analysis. In addition, characteristics of in-situ stripping and separation of metal ions by electrolysis system of glassy carbon fiber, (7) Behavior of reductive precipitation of Eu by photochemical reaction. The results will be use as basic materials for the design and installation of the engineering test process which is scheduled to conduct in phase II.</p>		
Subject Keywords (About 10 words)	Partitioning, Transmutation, Minor Actinide, Lanthanide, Rare Earth, High-level Radioactive Waste.		

제 출 문

과 학 기 술 처 장 관 귀하

본 보고서를 "장수명해종 소멸처리 기술개발" 과제의 (세부과제 "군분리공정 기술개발" 의) 연차보고서로 제출합니다.

1997. 7. .

주관연구기관명 : 한국원자력연구소

연구책임자 : 유재형

연구원 : 이일희, 김응호

권선길, 양한범

김광욱, 정동용

임재관, 황두성

김영환, 이규일

박원석, 구제휴

감수위원 : 김준형

여 백

장수명핵종 소멸처리 기술개발 과제구성표

세부 과제명	연구 책임자	연구 기간
1. 균분리 공정 기술개발 2. 장수명핵종 방사화학 특성해석 및 취급기술개발 3. 핵변환로 기술개발	유 재 형 박 진 호 박 원 석	1996.7.21~ 1997.7.20

본 보고서는 장수명핵종 소멸처리 기술개발의 균분리 공정 기술개발 연차 연구보고서임.

여 백

요 약 문

I. 제목

균분리 공정 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

고준위폐기물에는 반감기가 긴 장수명 핵종들이 함유되어 있다. 이들은 지하에 영구 처분한 후에도 그 방사능이 수 천년 또는 그 보다 더 오래 지속되기 때문에, 그 동안에 지하 매질을 통하여 생활환경으로 누출될 가능성이 있다. 따라서 이들의 처분 안전성을 높이기 위해서는 2중, 3중의 인공방벽을 설치하는 방법이 있겠지만 이는 처분비용의 증가를 초래할 뿐만 아니라, 강 지진 등과 같은 천재지변이 일어날 경우에는 그 안전성을 보장할 수 없다. 따라서 가장 근본적인 해결책으로는 이들을 분리한 후, 원자로나 가속기 등을 이용한 핵종변환(transmutation) 처리를 통하여 단수명 또는 안정 핵종으로 바꾸어 주는 방법이 될 것이다. 이를 위해서는 우선적으로 장수명 핵종들을 분리해내는 균분리(partitioning) 기술이 필요하다.

균분리 기술은 방사성폐기물에 함유되어 있는 핵종의 독성(radiological toxicity) 및 화학적 성질에 기초하여 유사한 핵종끼리 군(group)으로 묶어 즉, MA(minor actinide)원소군, Cs/Sr 원소군, 백금족 원소군 및 기타 원소군으로 나누어 분리하는 것이다.

본 연구는 MA(minor actinide)와 Cs/Sr군, 백금족원소군 및 기타군으로 분리할 수 있는 최적의 균분리공정 개발에 최종목표를 두고 있으며, 이의 수행을 위해 1단계 연구에서 균분리 단위공정을 개발한 바 있다. 그러므로

2단계 연구에서는 기 개발한 단위공정을 상호 조합하여 공학시험용 균분리 시험공정을 설계, 제작한 후 비방사성 시험을 거친 다음, 2단계에서 확보 될 예정인 차폐공간(습식차폐셀) 내에 설치하여, 실험액 또는 그와 유사한 폐액을 취급함으로써 공정/장치의 개선 및 분리효율 향상 등을 목표로 연구를 수행할 계획이다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

2단계 1차년도인 본 연구에서는 1단계에서 얻어진 각 단위공정을 공학 시험용 균분리 시험공정으로 구성하기 위하여 분리효율의 향상을 위한 공정 개선 및 새로운 분리 기술의 적용 가능성을 파악하고 최적의 분리 조건을 도출하는데 그 목표를 두어 다음과 같이 수행하였다.

1. 우선적으로 1단계의 연구결과를 근간으로, 탈질 장치의 설계 및 scale-up 시 요구되는 개미산에 의한 탈질 반응기구 및 반응속도를 수학적 모델링에 의해 규명하였다.
2. DEHPA 추출 및 DTPA에 의한 선택적 역추출 방법에 의한 MA와 RE의 상호 분리공정을 17 성분계를 대상으로 시험하였다.
3. 낮은 산도 영역에서 취급해야만 하는 DEHPA 공정을 개선하기 위하여 Zr-DEHPA 용매를 제조하였으며, 이의 화학적 안전성 및 구조적 특성을 분석하였고, 이에 의한 MA/RE의 공추출 및 선택적 역추출의 거동 특성을 실험적으로 고찰하였다.
4. 용매추출 공정상에서 1차 역추출 시 수용상으로 떨어지는 Am의 정제도를 향상시키기 위하여 양이온교환 크로마토그래피에 의한 RE 원소의 흡착조건 및 용리 특성을 분석하였다.
5. 방사성폐기물내에 함유되어 있는 유가금속의 분리, 재활용 가능성을 타진하기 위하여 우선적으로 백금족 원소의 특성 규명을 통하여 Pd을 선

택적으로 분리할 수 있는 최적의 환원제를 선정하고 이의 분리 조건을 규명하였다.

6. 이상적 혼합(ideal mixing)을 유지하는 즉, 회분식 추출장치와 성능이 같은 고밀집 섬유 다발체 액-액 추출장치를 고안하여 이의 추출 성능을 실험적, 이론적 해석에 의하여 분석하였다. 또한 상기 추출장치와 유사한 구조의 GC(Glassy Carbon) 섬유 column 전극 전해장치를 이용하여 수용상과 유기상이 혼합된 혼합상에서의 in-situ 전해 역추출의 특성을 규명하였다. 그리고 전해/용매추출 조합 장치를 개발하기 위한 첫 단계로서 2 성분계 금속이온을 대상으로 이의 원자가 상태의 변화에 의한 상호분리 특성을 고찰하였다.
7. 마지막으로 균분리 공정에 새로운 분리 기술의 도입 및 이의 타당성을 고찰하기 위하여 Eu이 함유된 수용상, 유기상 및 유기상과 수용상이 혼합되어 있는 혼합상을 대상으로 광화학 반응에 의한 Eu의 환원/침전 거동을 각각 규명하였으며, 이의 분리 효율을 측정하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

지금까지 수행한 연구결과를 요약하면 다음과 같다. 이는 MA 분리 효율을 향상시킬 수 있는 공정개발에 응용될 뿐만 아니라, 본 연구의 2단계 연구 목표인 공학시험용 균분리 시험공정의 공정, 장치 설계 및 최적화에 중요한 기본 자료로 활용될 것이다.

1. 본 연구에서 제안한 개미산 탈질 반응기구는 초기 질산농도 2~5M 및 $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25\sim 2.0$ 의 범위에서 이의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.
2. 17 성분계를 대상으로 평가한 DEHPA 추출공정에서 Am 및 Np의 회수율은 각각 99.8% 및 98.2% 였으며, 초기 주입 농도를 기준으로 하여 할 때

Am의 경우 7.6%의 Fe 및 81.6%의 Mo가, Np의 경우 5.8%의 Fe이 불순물로서 존재하였다. 반면에 RE 원소들은 97~99.9%가 제거되어 공정상에서는 별 문제가 없었다. 향후 낮은 산도 영역에서 취급해야 하는 DEHPA의 최대 약점을 극복할 수 있는 그리고 Am의 정제도를 향상시킬 수 있는 공정 개선에 대한 연구가 요구된다.

3. Zr-DEHPA 용매는 높은 질산용액(약 2M)에서 매우 안정하였으며 Zr 농도에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하였다. 그리고 Zr-DEHPA에 의한 Am 및 RE의 선택적 역추출 조건은 상온에서 각각 0.05M DTPA/1M 질산(pH=3) 및 6M 질산이었으며, 이때의 Am과 Eu의 역추출율은 추출단수 1단을 기준으로 하여 각각 30.6%와 94.4%였다. 상기 공정을 확립하기 위하여 연속추출 장치를 이용한 실험 수행이 요구된다.
4. 양이온 크로마토그래피에 의한 RE의 흡착 최적조건은 pH=1.3 이며, 총 흡착밴드 길이가 변하더라도, 각 원소의 흡착밴드 길이가 동일한 경우는 용리형태가 같게 나타나고, 또한 분리계수가 증가함에 따라 흡착밴드의 겹침정도는 적어지고 분리계수가 감소할수록 겹침정도는 증가하는 경향을 보였다.
5. Pd를 선택적으로 분리하기 위한 환원제로는 차아인산과 아스코빅산이 선정되었으며, 최적의 분리 조건으로는 차아인산 경우 첨가된 성분계의 변화에 관계없이 차아인산 농도 0.03M~0.1M, 질산농도 1M, 및 정치시간이 48시간 미만에서 Pd를 99% 이상 선택적으로 분리할 수 있었으며, 또한 이 조건에서는 Rh, Ru, Cs, Ni과 Fe들은 거의 침전되지 않으나 Sr만이 Pd과 함께 공침전되므로 Sr의 선제거가 요구된다. 한편 아스코빅산 경우 아스코빅산 농도 0.06M, 질산 농도 2M, 정치시간이 24시간 미만에서 99.5%의 Pd를 침전분리시킬 수 있었으며, 질산농도가 증가할수록 Pd의 침전율은 감소하였다.
6. 고밀집 섬유 다발체 액-액 접촉기의 추출 성능은 동일 상비 조건에서

회분식 추출장치의 성능과 같았으며, 추출기 내분의 유체 흐름은이 축 방향 분산이 없는 이상계의 플러그 흐름 모델로 정확히 묘사될 수 있었다. 그리고 GC 섬유 column 전극 전해장치 내에서 금속이온의 전해 역추출은 수용상에서 보다 주로 유기상에서 전해반응이 일어나며, 유기상의 유속이 증가하는 경우 유기상 내의 금속이온의 확산 저항에 의해 수용상으로의 역추출은 증가하다 일정하게 되고, 수용상의 유속 변화는 총 금속이온의 환원전류에는 영향을 주지 않았다. 또한 유기상에 함유된 우라늄과 Ce의 상호분리 효율을 향상시키기 위해서는 우라늄이 최소한으로 환원되기 위한 전위의 공급과, 유기상/수용상의 상비가 증가된 상태에서 유기상으로부터 Ce이 충분히 역추출되도록 전해조 내의 체류시간의 증가가 요구된다.

7. 환원제로 isopropyl alcohol을 사용하여 Eu를 광조사하는 경우 안정한 수용액 상태는 질산 1M, isopropyl alcohol 1M 이며, nitrate의 존재 시는 20시간 이상, nitrate의 배제 시는 2시간 이내에 환원/침전이 시작되었다. 또한 과산화수소를 첨가하면 침전 시작시간은 상당히 지연되지만, 일단 침전이 시작되면 빠른 시간 내에 침전 반응이 완료되었다. 그리고 Eu-유기상(DEHPA/dodecane)에서 Eu의 광반응은 광조사 시간이 20시간 경과하더라도 침전이 발생되지 않으나, isopropyl alcohol을 첨가하면 15분 이내에 침전되었으며, 유기상과 수용액을 한번 혼합해준 후에는 유기상 전역에서 침전이 발생하였으나, 혼합을 하지 않았을 시는 유기상과 수용액의 계면에서 침전이 형성되었다.

여 백

SUMMARY

I . PROJECT TITLE

Development of long-lived radionuclide partitioning technology

II . OBJECTIVE AND IMPORTANCE

High-level wastes contain long-lived radionuclides. Since their radioactivity sustains over several thousand years or longer, even after being disposed of in underground repositories, they may be released, in the mean time, into the biosphere through underground media. Although there are some ways to install artificial barriers in order to block the migration of radionuclides towards the biosphere and thus to increase the safety of disposal, it would require cost increases, but even though such measures are made, it would still raise concerns whether the radioactive materials could be safely encapsulated or not at the time of potential earthquakes or deterioration of the structural materials. Accordingly, a long-term solution may be to separate long-lived radionuclides from wastes and then transmute them into short-lived or stable nuclides by means of nuclear reactors and/or accelerators.

To achieve this goal of transmutation, partitioning is the first step to carry out. Development of partitioning technology depends on the grouping of various radionuclides to separate from wastes. Radionuclides are usually classified into such a few groups as minor actinides, Cs/Sr,

platinum metals, and other elements based on their chemical or radioactive properties, and then partitioned away from one another by choosing suitable separation technologies.

This study is aimed at developing a proper partitioning process mainly focused on the separation of minor actinides and platinum metals. For a stepwise performance of this study, potential unit processes for partitioning have been developed during the first phase of study. In the second phase, a combination of these unit processes will be then carried out to set up a continuous partitioning process. Inactive tests are considered to conduct with the continuous process in order to check the following items : equipment performance, separation efficiency, application of new separation methods and operation flexibility, etc. An effective partitioning process will be then established by putting together the design data, as well as optimum operating conditions, for the process.

III. SCOPE AND CONTENTS OF THE PROJECT

This study, performed in the first fiscal year of phase II, has been focused on the modification of some unit processes, development of MA purification technology, and application of new technology. The experimental works performed in this study are summarized as follows:

1. Based on the experimental results in the study of phase I, the rate and mechanism of the denitration reaction were examined by means of a mathematical model. It would be used for the design or scale up of denitration equipment.

2. Partitioning of MA from RE and other elements was tested with the 17-component system by using the extraction method with DEHPA and selective strippings of MA with DTPA.
3. A new solvent, Zr-DEHPA, was prepared and its extracting behavior was tested at rather high acidities to find out whether it can be replaced for the DEHPA that is applicable only at low acidities. Its chemical structure and safety against nitric acid was then analyzed. The behaviors of extraction and selective stripping for MA and RE were also investigated.
4. The adsorption and elution of various RE elements in an anion-exchange column were analyzed as a basic study for the development of MA purification technology. Further studies are required for the application of MA and RE mixture.
5. An effective reducing agent, applicable for the separation of Pd, was chosen and the separating condition was determined. This was done to develop a recovery method of platinum group metals from wastes.
6. A liquid-liquid extraction device composed of a highly packed fiber bundle, which performs similarly to a batch extractor of ideal mixing, was devised and its extraction behavior analyzed by experimental work, along with theoretical analysis. The electrolysis system consisting of a glassy carbon fiber was also tested to find its applicability to the electrochemical process.
7. The elimination of Eu from the organic phase was investigated by using the photochemical reductive precipitation method. The separation efficiencies were measured for the cases of unmixed and mixed phases between aqueous and organic. This experiment was conducted to find

an applicability of the photochemical reaction to the purification of MA.

IV. RESULTS AND PROPOSAL OF APPLICATIONS

The experimental results obtained in this study are summarized below. They will be used as fundamental data for the enhancement of MA recovery yields and also for the modification or replacement of some unit processes. The results will be also used for the combination of a continuous process in the next stage.

1. Denitration by formic acid can be applied over the range : 2~5M of initial nitric acid, $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3]=1.25\sim 2.0$
2. The recovery yields of Am and Np were found to be 99.8% and 98.2%, respectively, in the 17 component extraction system with DEHPA. The impurities contained in the product were 7.6% of Fe and 81.6% of Mo in the Am product and 5.8% of Fe in the Np product. On the other hand, 97~99.9% of each RE element could be separated into the RE stream. However, further studies are required in order to overcome such a disadvantage that the extraction is possible only at extremely low acidity condition. In addition, MA purification technology would be needed to make it reactor-grade material in the future.
3. The solvent Zr-DEHPA was found to be safe against nitric acid up to 2M, showing a proportional increase in the extraction rates of Am and Eu to Zr content. The optimum conditions of selective stripping of Am and RE from the Zr-DEHPA at room temperature were 0.05M DTPA in 1M lactic acid (pH=3) and 6M nitric acid, respectively. The stripping

rates of Am and RE per stage at these conditions were found as 30.6% and 94.4%, respectively. Multi-stage extraction/stripping has to be conducted to obtain separation factors between MA and RE.

4. The optimum condition for RE adsorption in the anion-exchange chromatography was achieved at pH=1.3. In this case, it was observed that a similar type of elution can be obtained when the length of adsorption band is same among the elements. In addition, the overlap in the adsorption band tends to be decreased with increasing separation factor.
5. Hypo-phosphorous acid and ascorbic acid were chosen as the reducing agents to selectively reduce Pd. When 0.03M-0.1M hypo-phosphorous acid was used at 1M nitric acid, 99% of Pd was selectively separated for less than 48 hrs of stagnant time, showing no precipitation of Rh, Ru, Cs, Ni and Fe. However, Sr was co-precipitated with Pd, which meant a preceded elimination of Sr was required before Pd precipitation. In the case of ascorbic acid, 99.5% of Pd was precipitated in less than 24 hrs in conditions of 0.06M ascorbic acid and 2M nitric acid, indicating that the precipitation rate of Pd decreased with increased nitric acid.
6. The extraction behavior of the highly packed fiber bundle extractor was identical to that of a batch extractor when the phase ratio of organic versus aqueous was the same in both extractors. The flow patterns of aqueous and organic phases in the extractor can be expressed as the ideal plug flows having no dispersion along the axial direction. As to the electrochemical reduction in the glassy carbon fiber column, the stripping of metal components by electrolysis was

found to occur mainly in the organic phase rather than in the aqueous phase. With an increase in organic flow, the stripping rate increased up to a certain limit, whereas the aqueous flow had no influence on the reducing current of total metal ions.

7. At the time of Eu photo-irradiation in the presence of isopropyl alcohol and nitrates, where isopropyl alcohol was added as the reducing agent, the condition needed to keep the Eu stable in the solution was found to be 1M nitric acid, 1M isopropyl alcohol and 20 hrs of stagnant time. However, reduction/precipitation began after 2 hours in the absence of nitrates. When hydrogen peroxide was added, precipitation was considerably delayed but, once it began, completed in a short time. Precipitation did not occur in the organic phase (Eu-DEHPA/dodecane) even when more than 20 hrs of photo-irradiation was conducted. However, when isopropyl alcohol was added to the solution, precipitation was completed within 15 minutes. Moreover, the precipitation occurred in the entire region of the organic phase after both phases are mixed and then settled, whereas it took place only at the interface of the aqueous and organic phases when they were not mixed.

Contents

Chapter 1. Introduction-----	(34)
Chapter 2. Kinetic study of denitration with formic acid -----	(43)
Sect.1 Introduction-----	(43)
Sect.2 Theoretical modeling -----	(44)
Sect.3 Experiment-----	(48)
Sect.4 Experimental results and discussion-----	(50)
Sect.5 Conclusions-----	(56)
Reference	
Chapter 3. Overall evaluation of DEHPA process -----	(63)
Sect.1 Introduction-----	(63)
Sect.2 Experiment-----	(64)
Sect.3 Experimental results and discussion-----	(70)
Sect.4 Conclusions-----	(82)
Reference	
Chapter 4. The mutual separation of MA and RE by using Zr-DEHPA ---	(85)
Sect.1 Introduction -----	(85)
Sect.2 Experiment-----	(86)
Sect.3 Experimental results and discussion-----	(89)
Sect.4 Conclusions-----	(115)
Reference	

Chapter 5. The purification of MA and RE by using anion-exchange chromatography -----	(121)
Sect.1 Introduction -----	(121)
Sect.2 Overview of anion-exchange chromatography-----	(122)
Sect.3 Experiment-----	(130)
Sect.4 Experimental results and discussion-----	(131)
Sect.5 Conclusions-----	(144)
Reference	

Chapter 6. Selective separation of Pd by means of reductive precipitation -----	(147)
Sect.1 Introduction -----	(147)
Sect.2 Characteristics of platinum metal group elements-----	(148)
Sect.3 Experiment-----	(154)
Sect.4 Experimental results and discussion-----	(158)
Sect.5 Conclusions-----	(184)
Reference	

Chapter 7. Development of REDOX apparatus for the separation of radionuclides-----	(195)
Sect.1 Introduction -----	(195)
Sect.2 Overview of the liquid-liquid static extractor using highly packed fiber bundle -----	(196)
Sect.3 Theoretical analysis on a liquid-liquid static extractor using highly packed fiber bundle-----	(211)

Sect.4 Characteristics of in-situ stripping, and mutual separation of metal ions from the mixed phase of aqueous and organic solution	(231)
Sect.5 Conclusions	(257)
Reference	
Chapter 8. Photochemical separation of long-lived radionuclides	(263)
Sect.1 Introduction	(263)
Sect.2 Experiment	(265)
Sect.3 Experimental results and discussion	(268)
Sect.4 Conclusions	(286)
Reference	
Chapter 9. Final conclusions	(289)

여 백

목 차

제 1 장 서 론 -----	(34)
제 2 장 개미산에 의한 탈질 속도 연구 -----	(43)
제1절 서 언 -----	(43)
제2절 이론적 고찰-----	(44)
제3절 실험 -----	(48)
제4절 실험결과 및 고찰 ---	(50)
제5절 결 언 -----	(56)
참고 문헌	
제 3 장 DEHPA 용매추출 공정 평가-----	(63)
제1절 서 언 -----	(63)
제2절 실험 -----	(64)
제3절 실험결과 및 고찰-----	(70)
제4절 결 언-----	(82)
참고 문헌	
제 4 장 Zr 염 DEHPA에 의한 MA/RE 상호분리-----	(85)
제1절 서 언-----	(85)
제2절 실험-----	(86)
제3절 실험결과 및 고찰-----	(89)
제4절 결 언-----	(115)
참고 문헌	

제 5 장 양이온교환 크로마토그래피에 의한 MA 및 RE 분리정제-----	(121)
제 1 절 서 언-----	(121)
제 2 절 양이온교환 크로마토그래피 개요-----	(122)
제 3 절 실험-----	(130)
제 4 절 실험결과 및 고찰-----	(131)
제 5 절 결 언-----	(144)
참고 문헌	
제 6 장 환원제에 의한 팔라듐의 선택적 분리-----	(147)
제 1 절 서 언-----	(147)
제 2 절 백금족 원소의 특성-----	(148)
제 3 절 실험-----	(154)
제 4 절 실험결과 및 고찰-----	(158)
제 5 절 결 언-----	(184)
참고 문헌	
제 7 장 방사성핵종 분리 전해 산화/환원장치 개발-----	(195)
제 1 절 서 언-----	(195)
제 2 절 고밀집 섬유체에 의한 정적 액-액 접촉기-----	(196)
제 3 절 고밀집 섬유체에 의한 정적 액-액 접촉기의 이론적 해석----	(211)
제 4 절 수용/유기 혼합계에서의 in-situ 전해 역추출 특성 및 이성분 금속이온의 상호분리 특성-----	(231)
제 5 절 결 언-----	(257)
참고 문헌	

제 8 장 광화학에 의한 장수명 핵종의 정제기술 개발-----	(263)
제 1 절 서 언-----	(263)
제 2 절 실험-----	(265)
제 3 절 실험결과 및 고찰-----	(268)
제 5 절 결 언-----	(286)
참고 문헌	
 제 9 장 결 론-----	 (289)

여 백

그림 목 차

- Fig.2-1 The typical derivative curve of titration displayed in this study.----- (49)
- Fig.2-2 Concentrations of $[HNO_3]$ and $[HCOOH]$ with denitration time for different molar ratios of $[HCOOH]/[HNO_3]$ at $[HNO_3]_0=2M$.---- (51)
- Fig.2-3 Concentrations of $[HNO_3]$ and $[HCOOH]$ with denitration time for different molar ratios of $[HCOOH]/[HNO_3]$ at $[HNO_3]_0=5M$.---- (52)
- Fig.2-4 Destruction rate of $[HNO_3]$ and $[HCOOH]$ versus concentration product of $[HNO_3]$ and $[HCOOH]$.----- (54)
- Fig.2-5 Comparison of the relative concentration of $[HNO_3]$ and $[HCOOH]$ calculated by theoretical model with the experimental data at $[HNO_3]_0=1M$.----- (55)
- Fig.2-6 Comparison of the relative concentration of $[HNO_3]$ and $[HCOOH]$ calculated by theoretical model with the experimental data at $[HNO_3]_0=2M$.----- (57)
- Fig.2-7 Comparison of the relative concentration of $[HNO_3]$ and $[HCOOH]$ calculated by theoretical model with the experimental data at $[HNO_3]_0=3M$.----- (58)
- Fig.2-8 Comparison of the relative concentration of $[HNO_3]$ and $[HCOOH]$ calculated by theoretical model with the experimental data at $[HNO_3]_0=5M$.----- (59)
- Fig.3-1 A flowsheet for the selective separation of Am, RE, and Np.
----- (67)

- Fig.3-2 Relative concentration profiles of Am, Np, and Eu in the aqueous and organic stream of MS-1.----- (73)
- Fig.3-3 Relative concentration profiles of Am, Np, and Eu in the aqueous stream of MS-2.----- (75)
- Fig.3-4 Relative concentration profiles of La, Nd, Y, and Eu in the aqueous stream of MS-3.----- (77)
- Fig.3-5 Relative concentration profiles of Np, and Fe in the aqueous stream of MS-4.----- (78)
- Fig.3-6 An advanced flowsheet for the selective separation of Am, RE, and Np suggested in this study.----- (81)
- Fig.4-1 Infrared spectra of 1M DEHPA/dodecane(a) and Zr-1M DEHPA/dodecane(b).----- (90)
- Fig.4-2 Extraction yields of Am and Eu with Zr concentration in the organic phase at 0.5M HNO₃ and 1M DEHPA.----- (98)
- Fig.4-3 Extraction yield of Am with nitric acid concentration for several extractants.----- (101)
- Fig.4-4 Effect of DTPA concentration on the back extraction yields of Am and Eu.----- (105)
- Fig.4-5 Effect of pH of the mixed solution of 0.05M DTPA and 1.5M lactic acid on the back extraction yields for Am and Eu.----- (107)
- Fig.4-6 Effect of lactic acid concentration on the back extraction yields for Am and Eu.----- (108)
- Fig.4-7 Effect of temperature of the mixed solution of 0.05M DTPA and 1.5M lactic acid at pH=3.0 on the back extraction yields for Am and Eu.----- (109)

- Fig.4-8 Determination of optimum molar ratios of DEHPA and DIDPA at 0.5M HNO_3 .------(110)
- Fig.4-9 Effect of temperature of the mixed solution of 0.05M DTPA and 1.5M lactic acid at pH=3.0 on the back extraction yields of Am and Eu with molar ratio of 1M DEHPA to 1M DIDPA/TBP.---(112)
- Fig.4-10 TGA-DTA curve of crud prepared by Zr-1M DEHPA/dodecane.
------(113)
- Fig.4-11 EPMA of the calcined crud obtained by means of TGA-DTA at Zr-1M DEHPA/dodecane.------(114)
- Fig.4-12 Raman spectrum of Eu in the organic phase of Zr-1M DEHPA/dodecane.
------(116)
- Fig.5-1 Stability constants of the complexes formed between lanthanide or actinide and aminopolyacetic acid.----->(126)
- Fig.5-2 Experimental Apparatus for displacement Development.------(132)
- Fig.5-3 Distribution coefficients of Nd, Sm, Eu, Gd, Y with pH by Dowex 50x8 at 0.05M NH_4DTPA /1.5M lactic acid.------(133)
- Fig.5-4 Elution curves of Nd and Eu at [DTPA]=0.05M, pH=6.5.------(135)
- Fig.5-5 Elution curves of La, Nd, Y, Eu and Gd at [DTPA]=0.05M, pH=6.5. (Adsorbed band length : 10cm, ID : 6.6mm).------(136)
- Fig.5-6 Elution curves of La, Nd, Y, Eu and Gd at [DTPA]=0.05M, pH=6.5. (Adsorbed band length : 22.2cm, ID : 6.6mm).------(137)
- Fig.5-7 Elution curves of La, Nd, Y, Eu and Gd at [DTPA]=0.05M, pH=6.5. (Adsorbed band length : 20cm, ID : 10mm).------(139)
- Fig.5-8 Elution curves of Nd, Eu, Gd, Tb and Dy at [DTPA]=0.05M, pH=6.5. (Adsorbed band length : 20cm, ID : 10mm).------(140)

- Fig.5-9 Elution curves of Gd and Tb at [DTPA]=0.05M, pH=6.5.-----(142)
- Fig.5-10 Overlap region band length with separation factor.------(143)
- Fig.6-1 Reduction of Pd, Rh and Ru by using different agents.-----(160)
- Fig.6-2 Precipitation fractions of Pd, Rh and Ru with the hypophosphorous acid concentration for single component system at [HNO₃]=1.0 M.------(161)
- Fig.6-3 Precipitation fractions of Pd and Rh with the hypophosphorous acid concentration for two components system at [HNO₃]=1.0 M.------(163)
- Fig.6-4 Precipitation fractions of Pd and Ru with the hypophosphorous acid concentration for two components system at [HNO₃]=1.0 M.------(164)
- Fig.6-5 Precipitation fractions of Pd, Rh and Ru with the hypophosphorous acid concentration for three components system at [HNO₃]=1.0 M.------(165)
- Fig.6-6 Precipitation fractions of Pd, Rh, Ru, Cs and Sr with the hypophosphorous acid concentration for five components system at [HNO₃]=1.0 M.------(167)
- Fig.6-7 Precipitation fractions of Pd, Rh, Ru, Cs Sr, Ni and Fe with the hypophosphorous acid concentration for seven components system at [HNO₃]=1.0 M. .------(168)
- Fig.6-8 Precipitation fraction of Pd with the hypophosphorous acid concentration for different component systems at [HNO₃]=1.0M.------(170)
- Fig.6-9 Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration

- for different hypophosphorous acid concentrations.----- (171)
- Fig.6-10 Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration for different component systems.----- (172)
- Fig.6-11 Precipitation fractions of Pd, Rh and Ru with the nitric acid concentration at three components system.----- (174)
- Fig.6-12 Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration for different stagnant times.----- (175)
- Fig.6-13 Precipitation fraction of Pd with the hypophosphorous acid concentration for different stagnant times.----- (177)
- Fig.6-14 Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid.----- (178)
- Fig.6-15 Precipitation fraction of Pd with stagnant time at $[\text{HNO}_3]=0.5\text{M}$.----- (181)
- Fig.6-16 Precipitation fraction of Pd with stagnant time at $[\text{HNO}_3]=3.0\text{M}$.----- (182)
- Fig.6-17 Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 3 components.----- (183)
- Fig.6-18 Precipitation fraction of each element with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 3 components at $[\text{HNO}_3]=0.5\text{M}$.----- (185)
- Fig.6-19 Precipitation fraction of each element with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 3 components at $[\text{HNO}_3]=2.0\text{M}$.----- (186)
- Fig.6-20 Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 10 components.----- (187)
- Fig.6-21 Precipitation fraction of each element with the concentration

- of ascorbic acid for the simulated solution with 10 components
at $[\text{HNO}_3]=0.5\text{M}$.------(188)
- Fig.6-22 Precipitation fraction of each element with the concentration
of ascorbic acid for the simulated solution with 10 components
at $[\text{HNO}_3]=2.0\text{M}$.------(189)
- Fig.7-1 Schematic diagram of the liquid-liquid static contactor using
capillary phenomena induced by a highly packed fiber bundle.
------(198)
- Fig.7-2 Liquid-liquid static contactor system.------(201)
- Fig.7-3 Column extraction yield with phase ratio at several aqueous flow
rates.------(203)
- Fig.7-4 Ratio of the column extraction yield to the batch extraction
yield with phase ratio at several aqueous flow rates.-----(205)
- Fig.7-5 Ratio of the column extraction yield to the batch extraction
yield with phase ratio at several column lengths.------(206)
- Fig.7-6 Ratio of the column extraction yield to the batch extraction
yield with aqueous flow rate at several column lengths.-----(207)
- Fig.7-7 Superficial velocities showing $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1.0$ and their
residence times with column length.------(209)
- Fig.7-8 Batch extraction yield of U(VI) with mixing time.------(210)
- Fig.7-9 Schematic diagram showing the operation condition of the liquid-
liquid static contactor.------(212)
- Fig.7-10 Concentration profiles of uranium at bulk and interface in
aqueous and organic phases with column length.------(220)
- Fig.7-11 Concentration profiles of nitric acid at bulk and interface in

- aqueous and organic phases with column length.----- (222)
- Fig.7-12 Concentration profiles of nitric acid in aqueous and organic phases with column length at several aqueous flow rates.
(Column length : 12.8 cm)----- (223)
- Fig.7-13 Concentration profiles of nitric acid in aqueous and organic phases with column length at several aqueous flow rates.
(Column length : 18.8 cm)----- (224)
- Fig.7-14 Calculated and experimental extraction yields with phase ratio.
----- (226)
- Fig.7-15 Comparison of extraction yield ratios between fiber column and batch extractor with aqueous flow rate.----- (227)
- Fig.7-16 Column length required to meet $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}} = 1.0$ with aqueous flow rate at several organic flow rates.----- (229)
- Fig.7-17 Column length required to meet $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}} = 1.0$ with aqueous flow rate at several nitric acid concentrations.----- (230)
- Fig.7-18 Diagram of the electrolysis system with Glassy carbon fiber column electrode.----- (233)
- Fig.7-19 Voltammograms of U(VI) reduction in several phases at GC fiber column electrode.----- (236)
- Fig.7-20 Conceptual mechanism of electro-reduction of U(VI) and mass transfer in aqueous and organic mixed phases in GC fiber column electrode system.----- (239)
- Fig.7-21 Voltammograms of U(VI) reduction in several phases at GC fiber column electrode with scan rate.----- (241)
- Fig.7-22 Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with organic flow rate.----- (242)

- Fig.7-23 Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate. (Aqueous phase : $1.0 \text{ N HNO}_3 + 0.1 \text{ N N}_2\text{H}_5^+$)----- (243)
- Fig.7-24 Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate. (Aqueous phase : $0.75 \text{ N HNO}_3 + 0.1 \text{ N N}_2\text{H}_5^+$)----- (244)
- Fig.7-25 Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with nitric acid concentration of aqueous phase.----- (246)
- Fig.7-26 U(IV) and total U concentrations in aqueous outlet flow and total reduction current in the mixed phases at GC fiber column electrode with organic flow rate.----- (247)
- Fig.7-27 Theoretical equilibrium U(VI) concentration by stripping without electrolysis and enhanced stripping yield by electrolysis in GC fiber column with organic flow rate.----- (249)
- Fig.7-28 U(IV) and total U concentrations in aqueous outlet flow and total reduction current in the mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate.----- (250)
- Fig.7-29 Theoretical equilibrium U(VI) concentration by stripping without electrolysis and enhanced stripping yield by electrolysis in GC fiber column with aqueous flow rate.----- (251)
- Fig.7-30 Voltammograms of U(VI) and Ce(IV) reduction in aqueous phase at GC fiber column electrode.----- (253)
- Fig.7-31 Voltammograms of U(VI) and Ce(IV) reduction in mixed phases at

GC fiber column electrode.	(255)
Fig.7-32 Total U and Ce concentrations of aqueous outlet flow and separation factor with applied potential.	(256)
Fig.8-1 Further purification of minor actinide by photochemistry	(264)
Fig.8-2 Schematic diagram of photoreactor.	(266)
Fig.8-3 Effect of the molar ratio of isopropanol to HNO ₃ on denitration of Eu-containing nitric acid solution.	(270)
Fig.8-4 UV Spectrums of Eu(NO ₃) ₃ with various aqueous mediums.	(271)
Fig.8-5 UV Spectrums of Eu ₂ (SO ₄) ₃ and H ₂ SO ₄ in water.	(272)
Fig.8-6 X-ray diffraction patterns of Eu-containing precipitates obtained by using various precipitation agents (H ₂ SO ₄ (a), Na ₂ SO ₄ (b), K ₂ SO ₄ (c)) at 1M HNO ₃ .	(274)
Fig.8-7 X-ray diffraction patterns of Eu-containing precipitates obtained by using H ₂ SO ₄ (a), (NH ₄) ₂ SO ₄ (b) as precipitation agent in the solution without 1M HNO ₃ .	(276)
Fig.8-8 Variation of precipitation time for EuSO ₄ with initial H ₂ O ₂ Concentration.	(279)
Fig.8-9 Photodecomposition of hydrogen peroxide with initial concentration of H ₂ O ₂ .	(280)
Fig.8-10 UV spectrum of Eu in the solvent mixture. (DEHPA-Dodecane)	(283)

여 백

표 목 차

Table 2-1	Reaction mechanism suggested by Orebaugh.-----	(45)
Table 2-2	Chemical compositions of the simulated solution.-----	(48)
Table 2-3	Experimental parameters and their ranges.-----	(49)
Table 3-1	Chemical composition of the simulated radwaste solution. -----	(66)
Table 3-2	Operation condition of each mixer-settler.-----	(69)
Table 3-3	Relative concentration ratios of various elements.-----	(71)
Table 3-4	Separation factors of each element with respect to Am, RE, and Np.-----	(79)
Table 4-1	Effect of Zr on extraction of various elements by 2EHPPA. -----	(87)
Table 4-2	I.R. and raman spectra data for DEHPA and metal salts of DEHPA. -----	(91)
Table 4-3	Variation of Zr and Y concentrations in the aqueous phase after extraction with Zr-1M DEHPA/dodecane.-----	(94)
Table 4-4	The degradation of Zr salt in the Zr-1M DEHPA/dodecane with pH of stripping solution of 0.05M DTPA and 1M lactic acid. (initial Zr concentration ; 13,300 $\mu\text{g}/\text{ml}$)-----	(96)
Table 4-5	The degradation of Zr salt in the Zr-1M DEHPA/dodecane with washing time by 0.5M oxalic acid solution (initial Zr concentration ; 13,300 $\mu\text{g}/\text{ml}$). -----	(96)

Table 4-6	Variation of D_{Eu} with [Zr] in the Zr-DEHPA. (0.3M DEHPA and 0.1M HNO_3)-----	(99)
Table 4-7	Extraction yields of several elements with HNO_3 concentration for 1M DEHPA/dodecane and Zr-1M DEHPA/dodecane.-----	(102)
Table 5-1	Separation factors of rare earth elements relative to Gd, α_{Gd}^M , on Dowex 50 in the presence of several complexing agents. -----	(128)
Table 6-1	Consumption of platinum group elements in USA.-----	(149)
Table 6-2	Isotopic compositions of the valuable metals in spent fuel and natural platinum metals.-----	(151)
Table 6-3	Chemical composition of the simulated liquid waste.---	(155)
Table 6-4	Chemical compositions of the estimated HLLW and the simulated solution.-----	(156)
Table 6-5	Redox system and standard potentials of various elements in the simulated HLLW.-----	(179)
Table 6-6	Reduction potentials of various elements by ascorbic acid. -----	(180)
Table 7-1	Experimental parameters and their ranges.-----	(200)
Table 7-2	Diffusivities of uranyl ion and hydrogen ion.-----	(215)
Table 7-3	Physical properties of aqueous and organic phases.-----	(215)
Table 7-4	Experimental parameters and their ranges.-----	(234)
Table 8-1	Photo-reductive precipitation of Eu with sulfate sources	

in the 1M nitric acid solution.------(273)

Table 8-2. Photo-reductive precipitation of Eu with sulfate sources
in the aqueous solution without nitric acid.------(275)

Table 8-3 Photo-reductive precipitation of europium for various
precipitating agents.------(277)

Table 8-4 Photo-reductive precipitation of Eu in the organic phase
without reducing agent(isopropyl alcohol).------(282)

Table 8-5 Photo-reductive precipitation of Eu in the organic phase
within reducing agent(isopropyl alcohol).------(284)

Table 8-6 Precipitation yield of europium sulfate in single and mixed
phases.------(285)

여 백

제 1 장 서 론

사용후핵연료의 재처리 공정에서 발생하는 고준위 폐기물(high-level radioactive liquid waste)에는 반감기가 긴 장수명 핵종(long-lived radionuclides) 들이 함유되어 있다. 이들은 지하에 영구 처분한 후에도 그 방사능이 수 천년 또는 그 보다 더 오래 지속되기 때문에, 그 동안에 지하 매질을 통하여 생활환경으로 누출될 가능성이 있다. 따라서 이들의 처분 안전성을 높이기 위해서는 2중, 3중의 인공방벽을 설치하는 방법이 있겠지만 이는 처분비용의 증가를 초래할 뿐만 아니라, 강 지진 등과 같은 천재 지변이 일어날 경우에는 그 안전성을 보장할 수 없다. 따라서 가장 근본적인 해결책으로는 이들을 분리한 후, 원자로나 가속기 등을 이용한 핵종변환(transmutation) 처리를 통하여 단수명 또는 안정 핵종으로 바꾸어 주는 방법이 될 것이다. 이를 위해서는 우선적으로 장수명 핵종들을 분리해내는 군분리(partitioning) 기술이 요구된다.

군분리 기술은 방사성폐기물에 함유되어 있는 핵종의 독성(radiological toxicity) 및 화학적 성질에 기초하여 유사한 핵종끼리 군(group)으로 묶어 즉, MA(minor actinide)원소군, Cs/Sr 원소군, 백금족 원소군 및 기타 원소 군으로 나누어 분리하는 것이다.

상기 핵종 군 중에서도 MA의 분리는 고준위폐기물의 장기 위해도를 대폭 감소시키는 차원에서 우선적으로 분리 제거하여야 한다. 특히 Np, Tc 등은 MPC(maximum permissible concentration) 기준에 의해 독성지수(hazard index)를 산정할 때는 분리할 필요가 없는 핵종으로 판단되어 이의 분리가 고려되지 않았으나, ALI(annual limit of intake)의 개념이 도입된 ICRP(International Commission on Radiation Protection) 30에 의거 이 핵종들의 방사성독성이 MPC 기준의 경우보다 백배 이상 증가되었고, 또한 다른 MA 핵종인 Am, Cm 보다 지하에서의 핵종 이동(migration)이 매우 빠른 것으로 나타나 반듯이 분리 제거해야 할 핵종으로 권고되고 있다.

균분리 공정은 균분리 대상 핵종을 화학적 또는 화학공학적으로 처리하는 과정을 의미하며, 공정의 구성은 분리하고자 하는 대상 핵종의 선정에 따라 여러 가지의 단위공정(unit process)을 조합하여 이루어지고 있다.

현재 개발단계에 있는 균분리공정으로는 미국에서 개발한 TALSPEAK 공정(추출제: DEHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid): DEHPA를 HDEHP로도 기술함) 및 reversed-TALSPEAK 공정과 군사용 폐기물을 대상으로 한 TRUEX 공정(추출제: CMPO(octylphenyl N,N-di isobutyl carbamoylmethyl phosphine oxide)), 스웨덴에서 개발한 CTH 공정(추출제: TBP(tri-butyl phosphate) 및 DEHPA), 프랑스의 DIAMEX 공정(추출제: DMDBDMA(dimethyl dibutyl tetradecyl malon amide)), 중국의 TRPO 공정(추출제: trialkyl phosphine oxide) 및 일본의 4군 분리공정(추출제: DIDPA(di-isodecyl phosphoric acid)) 등 여러 가지 공정들이 있으며, 대부분이 용매추출 공정을 기본으로 몇 개의 단위공정을 서로 조합하여 수행하고 있다. 그러나 상기 공정들은 각 개발국의 기술수준 및 국,내외 여건 등 요구되는 관점에 따라 다르게 개발되어, 각기 장.단점이 공존하고 있으나, 모두가 기술정립 단계로서 아직은 실용화된 공정이 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 제한된 국,내외적 여건하에서 우리 실정에 적합한 독자적인 균분리공정 개발에 최종목표로 두고 있다.

지금까지의 연구로는 TBP에 의한 폐액 중에 미량으로 잔존하고 있는 U의 추출과 질산에 의한 역추출, 개미산 탈질에 의한 Mo, Zr의 공침전 분리 및 산도 저감화와 이에 따르는 침전물의 여과특성, 옥살산(oxalic acid)에 의한 Am,Np/희토류 원소군(rare earth elements)의 공침전 분리, 과산화수소에 의한 옥살 침전물의 용해 및 분해, DEHPA에 의한 Am/RE의 공추출, DTPA(di-ethylene triamine pentaacetic acid)와 lactic acid 혼합용액에 의한 Am/RE의 상호분리, 질산에 의한 RE의 역추출, 옥살산에 의한 Np의 역추출, 과산화수소에 의한 Np의 산화/환원과 이에 따르는 추출 및 역추출, 무기이온교환체인 제올라이트 이용 Cs 및 Sr의 흡착 및 용리특성과 동특성, 전기

화학적 산화/환원에 의한 U 분리 등 균분리의 단위공정 개발에 초점을 맞추어 각 단위공정의 분리특성 규명 및 관련 장치개발 등을 수행하여 왔다.

이에 이어서 당해년도 연구에서는 단위공정의 평가 차원에서 수학적 모델링에 의한 개미산 탈질 반응속도 및 반응기구 규명과 DEHPA에 의한 Am, Np /RE의 상호분리 공정 평가를 우선적으로 수행하였으며, 다음으로는 각 단위공정을 조합하여 연속공정으로 엮는 작업의 일환으로서 개념적인 차원에서 물질수지를 고려한 연속공정의 예비 흐름도를 작성하였고, 동시에 MA 분리, 정제 공정을 개선하기 위한 차원에서 금속함유 유기인산 추출제 (metal-DEHPA)에 의한 Am/RE의 상호분리 및 이온 크로마토그래피법에 MA의 정제 연구를 수행하였다. 또한 새로운 분리 기술의 적용 가능성을 타진하기 위한 방안의 일환으로 광화학 반응에 의한 RE 원소의 환원침전 분리 및 본 연구팀에 의해 이미 개발한 전해 산화/환원 장치와 용매추출 장치를 조합한 전해/용매추출 장치개발 등의 연구를 수행하였다. 이외에도 자원의 재활용 측면에서 환원 침전법에 의한 Pd의 선택적 분리 특성 연구도 병행하여 수행하였다.

상기의 실험결과는 MA 분리 효율을 향상시킬 수 있는 공정 개발에 직접적으로 응용될 뿐만 아니라, 향후 공학 시험용 균분리 시험공정의 공정, 장치 설계 및 최적화에 중요한 기본 자료로 활용될 것이다.

여 백

제 2 장 개미산에 의한 탈질 속도 연구

제 1 절 서 언

개미산(formic acid)에 의한 탈질(denitration)은 군분리 공정의 전처리 과정의 일환으로 다음과 같은 두 가지 목적으로 수행되고 있다.

첫째는 산도의 저감화로, 이는 고준위폐기물(high-level liquid waste : HLLW)의 질산농도가 사용후핵연료의 화학처리 공정의 조업조건에 따라 2~7M 까지 다양하게 발생되므로, MA 원소군(minor actinide elements) 및 RE 원소군(rare earths elements)을 분리하기 위한 후속 공정인 용매추출 공정의 운전조건 즉, 용매추출시 추출제(유기인산 계열)의 추출능이 최대로 작용하는 0.5M 이하의 질산농도로 감소시키는 것이다.

두번째는 MA 및 MA와 거의 화학적 성질이 유사한 RE의 침전을 피하면서 공정 전반에 걸쳐 문제 핵종으로 작용하는 즉, 연속식 용매추출 장치(mixer settler 등)에 의한 운전 시, 조업상에서 문제점을 야기시키는 제 3상(third phase)의 형성 및 에멀전화(emulsification) 등에 직·간접으로 영향을 미치는 주요 핵종인 Zr, Mo와 일부분의 Fe를 함께 침전하여 제거하는 것이다.[1~3]

개미산 탈질에 대한 연구로는 주로 질산 및 개미산의 농도를 각각 구분하지 않고, 탈질 후 탈질용액 내의 총 산도 관점에서 산도의 감소화 경향과 탈질시 가수분해 등에 의한 각 원소들의 침전거동, 그리고 반응계(system)에 따르는 침전물의 여과특성 규명 등에 관해서는 많은 연구가 수행되었으나[1~8], 탈질장치의 설계 및 scale-up 시 요구되는 탈질속도에 관한 연구는 거의 미미한 실정이다.[9~14]

그리고 지금까지 부분적으로 수행하여 발표된 탈질속도 연구 또한 질산농도 5M 이상의 고산도 영역, 약 1M~5M의 중산도 영역 및 1M 이하의 저산도 영역으로 등으로 나누어, 실험에 의한 반 경험식(empirical equation)을 유

도하는 수준이다. 특히 탈질 반응기구(reaction mechanism)의 규명에 대한 연구로는 실제 HLLW를 대상으로 하여 수행한 Orebaugh [15]의 연구와 이를 근간으로 하여 Burrill[16]이 제시한 수학적 모델링 정도이다.

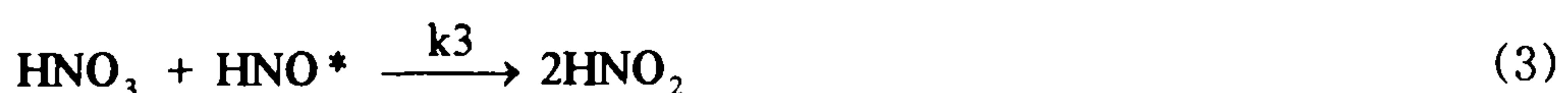
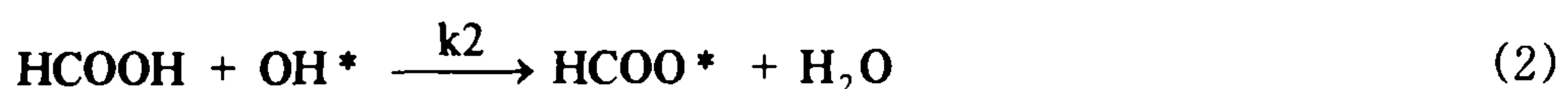
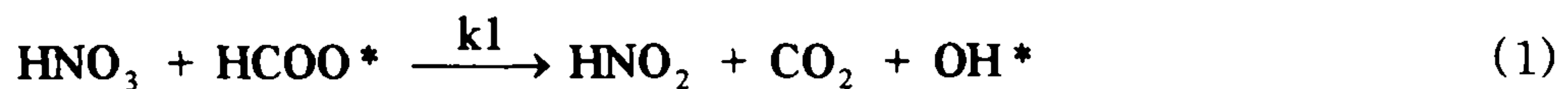
따라서 본 연구는 1단계 연구에서 얻어진 지금까지의 결과[4,5]를 근간으로, 탈질공정 장치의 설계 및 scale-up 시 요구되는 기본 설계자료를 확보하기 위하여 질산 및 개미산의 분해속도와 탈질 반응기구를 정량,정성적으로 규명하는데 주안점을 두어 수행하였다.

모든 실험은 초기 질산농도 1~5M 범위에서 각각 제조된 6성분계의 모의 방사성 폐액을 대상으로 하여, 개미산과 질산의 몰 비(molar ratio)를 변화시키면서 수행하였다.

제 2 절 이론적 고찰

본 연구에서 설정한 개미산에 의한 탈질의 반응기구는 Orebaugh [15]가 실제의 HLLW를 대상으로 하여 제시한 즉, 질산을 분해하기 위해서는 아질산(HNO_2)의 생성과 이의 분해반응이 필요하다는 Table 2-1과 같은 반응을 근간으로 하였다.

고산도 영역에서는 식(1)과 식(2)와 같은 Formate radical 반응에 의해 아질산이 생성되고, 탈질이 진행됨에 따라 산도가 감소되는 저산도 영역에서는 식(3)과 같은 HNO^* radical 반응에 의해 아질산이 생성되며, 생성된 아질산은 각각 식(4), 식(5) 및 식(6)에 의해 NO , CO_2 및 H_2O 등으로 분해된다고 가정하였다.



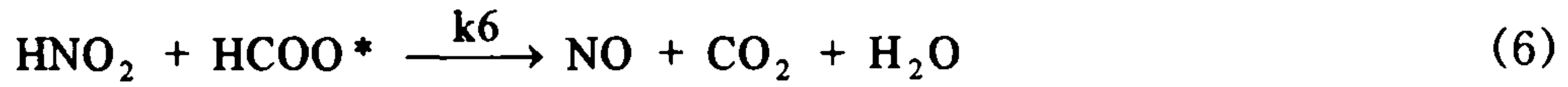
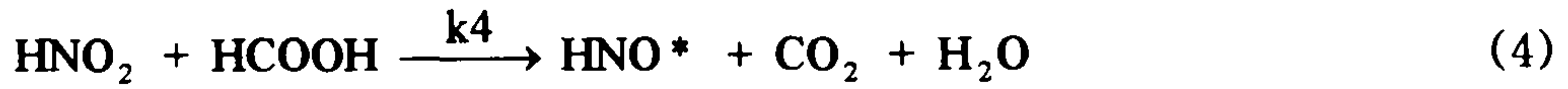


Table 2-1. Reaction mechanism suggested by Orebaugh

	Reaction mechanism
HNO ₂ formation reaction	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ $\text{NO}_2 + \text{HNO}^* \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}$ $\text{HNO}_3 + \text{HCOO}^* \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{CO}_2 + \text{OH}^*$ $\text{HNO}_3 + \text{HCOO}^* \rightarrow 2\text{HNO}_2$
HNO ₂ destruction reaction	$\text{HNO}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{HNO}^* + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{NO} + \text{HCOO}^* + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + \text{HCOO}^* \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
HNO* destruction reaction	$\text{HNO}^* + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{OH}^*$ $\text{HNO}^* + \text{HNO}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}^* + \text{HNO}^* \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{OH}^*$

탈질장치내 용액의 부피는 일정하다고 가정하면, 상기식의 각 화학종 (species)에 따르는 물질수지는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -k_1[\text{HNO}_3][\text{HCOO}^*] - k_3[\text{HNO}_3][\text{HNO}^*] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = -k_2[\text{HCOOH}][\text{OH}^*] - k_4[\text{HNO}_2][\text{HCOOH}] - k_5[\text{HNO}_2][\text{HCOOH}] \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k_1 [\text{HNO}_3] [\text{HCOO}^*] + 2k_3 [\text{HNO}_3] [\text{HNO}^*] - k_4 [\text{HNO}_2] [\text{HCOOH}] - k_5 [\text{HNO}_2] [\text{HCOOH}] - k_6 [\text{HNO}_2] [\text{HCOO}^*] \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{HCOO}^*]}{dt} = -k_1 [\text{HNO}_3] [\text{HCOO}^*] + k_2 [\text{HCOOH}] [\text{OH}^*] + k_5 [\text{HNO}_2] [\text{HCOOH}] - k_6 [\text{HNO}_2] [\text{HCOO}^*] \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{HNO}^*]}{dt} = -k_3 [\text{HNO}_3] [\text{HNO}^*] + k_4 [\text{HNO}_2] [\text{HCOOH}] \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{OH}^*]}{dt} = k_1 [\text{HNO}_3] [\text{HCOO}^*] - k_2 [\text{HCOOH}] [\text{OH}^*] \quad (12)$$

그리고 중간생성물 즉, free radical 의 농도는 매우 작고, free radical 및 아질산이 정상상태(steady-state)에 매우 빨리 도달한다고 가정하면,

$$\frac{d[\text{HCOO}^*]}{dt} \approx 0, \quad \frac{d[\text{HNO}^*]}{dt} \approx 0, \quad \frac{d[\text{OH}^*]}{dt} \approx 0, \quad \frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} \approx 0 \quad (13)$$

식(9), 식(10), 식(11), 식(12)으로부터, $[\text{OH}^*]$, $[\text{HCOO}^*]$, $[\text{HNO}^*]$ 및 $[\text{HNO}_2]$ 가 얻어진다.

$$\begin{aligned} [\text{OH}^*] &= \frac{k_1 k_5}{k_2 k_6} [\text{HNO}_3] & [\text{HCOO}^*] &= \frac{k_5}{k_6} [\text{HCOOH}] \\ [\text{HNO}^*] &= \frac{k_4 [\text{HNO}_2] [\text{HCOOH}]}{k_3 [\text{HNO}_3]} & [\text{HNO}_2] &= \frac{k_1 k_5}{k_6 (2k_5 - k_4)} [\text{HNO}_3] \end{aligned} \quad (14)$$

식(14)를 식(7) 및 식(8)에 각각 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -A [\text{HNO}_3] [\text{HCOOH}] \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = -B [\text{HNO}_3] [\text{HCOOH}] \quad (16)$$

여기서 $A = \frac{k_1 k_5}{k_6} \left\{ 1 + \frac{k_4}{(2k_5 - k_4)} \right\}$, $B = \frac{k_1 k_5}{k_6} \left\{ 1 + \frac{(k_4 + k_5)}{(2k_5 - k_4)} \right\}$

질산과 개미산의 분해 속도식 즉, 식(15) 및 식(16)이 각 화학종의 반응 속도 상수 항으로만 표현됨을 알 수 있다. 식(15)를 식(16)으로 나누어 재정리하면 다음과 같다.

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{d[\text{HCOOH}]} = \frac{A}{B} \quad (17)$$

식(17)을 $[\text{HNO}_3]_0 \rightarrow [\text{HNO}_3]$, $[\text{HCOOH}]_0 \rightarrow [\text{HCOOH}]$ 영역까지 적분하면 다음과 같이 $[\text{HNO}_3]$ 가 구해진다.

$$[\text{HNO}_3] = \frac{A}{B} \{ [\text{HCOOH}] - [\text{HCOOH}]_0 \} + [\text{HNO}_3]_0 \quad (18)$$

여기서 $[\text{HNO}_3]_0$, $[\text{HCOOH}]_0$: 각각 질산과 개미산의 초기 농도
 식(18)을 식(16)에 대입하여 정리하면 다음과 같은 미분식으로 표현된다

$$\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = -A[\text{HCOOH}]^2 - C[\text{HCOOH}] \quad (19)$$

여기서 $C = B[\text{HNO}_3]_0 - A[\text{HCOOH}]_0$

식(19)에 경계조건 즉, $t = 0$, $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOOH}]_0$ 를 적용하여 다시 적분하면, 다음과 같이 $[\text{HCOOH}]$ 가 얻어진다.

$$[\text{HCOOH}] = \frac{DC}{\text{Exp}(Ct) - DA} \quad (20)$$

여기서 $D = \frac{[\text{HCOOH}]_0}{A[\text{HCOOH}]_0 + C}$

제 3 절 실험

1. 모의용액 제조 및 실험방법

모의용액은 전 연구[4,5]와 같이 MA/RE의 대표원소로 Nd, 백금족 원소로 Pd 및 Ru 그리고 탈질시 주요 제거대상 핵종인 Zr 과 Mo 외에 후속 용매추출 공정에서 문제 핵종으로 작용하는 Fe 등이 함유된 6 성분계로 구성하여 제조하였다.

그리고 모의용액 제조 시, 사용된 모든 시약은 특급 시약으로 기타의 정제과정 없이 직접 이용하였으며, 실험은 반응온도 90°C 및 회분식계에서 전 연구와 동일한 방법으로 수행하였다. 모의용액의 화학적 조성 및 실험 조건은 각각 Table 2-2 과 Table 2-3 와 같다.

Table 2-2 Chemical compositions of the simulated solution

Element		Compound	Composition, (M)
MA/RE	Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.127
PGM	Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0.018
	Ru	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	0.034
FP	Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.069
	Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.069
	Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.038

2. 분석

탈질 용액내 질산과 개미산의 농도는 0.1N NaOH 를 적정용액으로 이용하여, 자동 적정 분석기(model: Metrohm 716 DMS Titrino)로 각각의 수소이온(H^+) 농도를 분석하여 측정하였다.

강산과 약산이 같이 함유된 혼합산의 경우 강산이 먼저 적정된 후, 약산이 그 후에 적정되는데, 통상 질산의 종말점은 pH 2~3 이고, 개미산의

경우는 pH 3-5 의 범위이다.

Table 2-3 Experimental parameters and their ranges

Parameter	Range
Initial concentration of HNO ₃ (M)	1, 2, 3, 5
[HCOOH]/[HNO ₃], (-)	1.25, 1.5, 1.75, 2.0
Sampling time, (min)	10, 20, 30, 60, 90, 150, 210, 330

Fig.2-1은 적정용액에 따른 $\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{titrant}}$ 를 나타낸 하나의 예로서, 곡선의 peak 는 각각 질산과 개미산의 당량점을 나타내며, 다음식에 의해 질산과 개미산의 농도를 계산하였다.

$$\text{질산 농도 (N)} : 0.1 \times V_1 = N \times \text{채취시료 부피} \quad (21)$$

$$\text{개미산 농도 (F)} : 0.1 \times (V_{\text{total}} - V_1) = F \times \text{채취시료 부피} \quad (22)$$

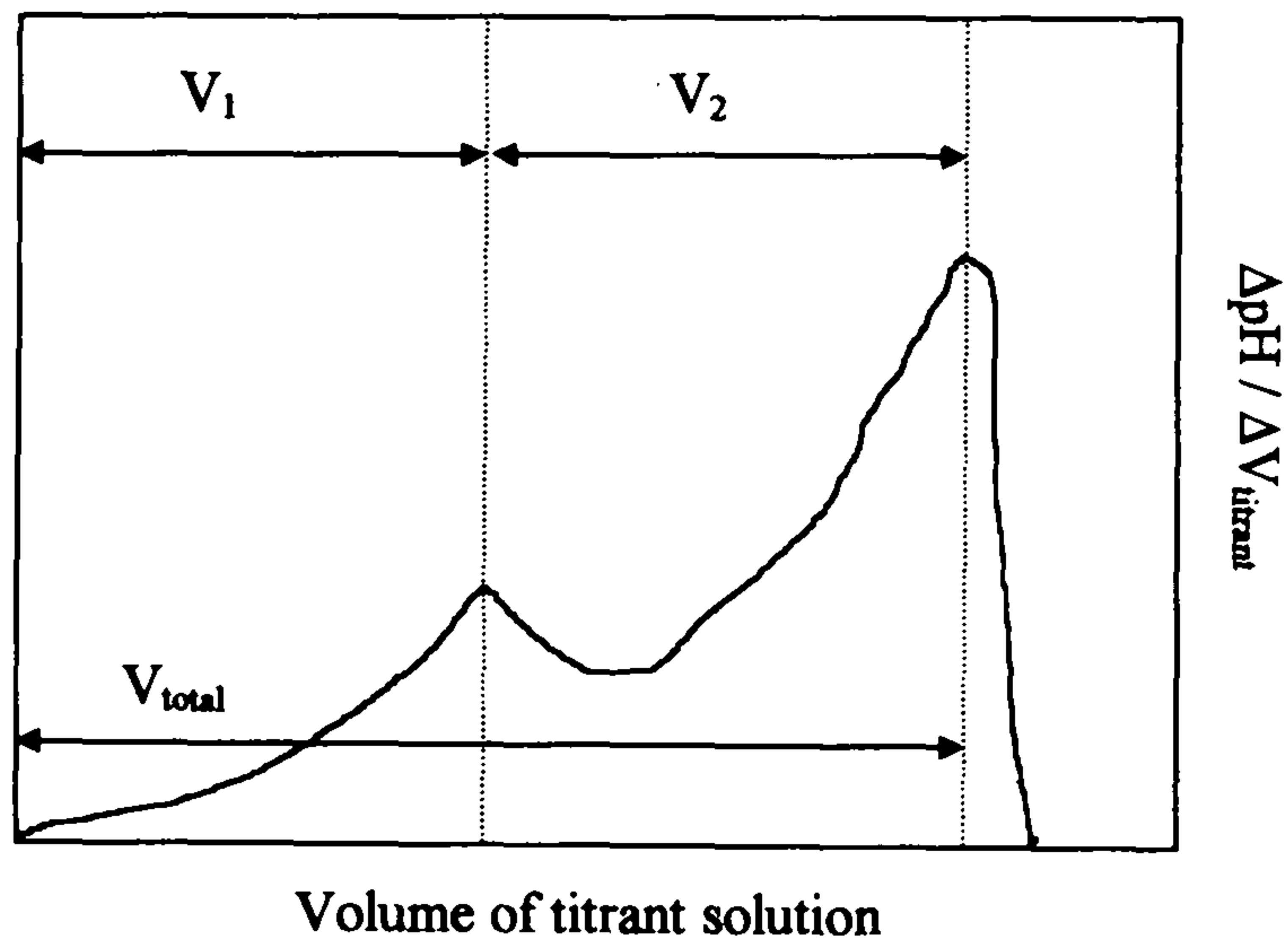


Fig.2-1 The typical derivative curve of titration displayed in this study

제 4 절 결과 및 고찰

1. 질산 및 개미산 분해

통상 개미산에 의한 탈질 시, 질산과 개미산의 분해율(destruction yield)은 $[HCOOH]/[HNO_3]$ 의 비가 증가함에 따라 질산은 완전히 분해되나, 개미산은 과잉(excess)으로 첨가되어 탈질 후에도 상당량이 용액 내에 잔존하고 있는 경향이다.

Fig.2-2는 초기의 질산농도 2M, $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25, 1.5, 1.75$ 및 2.0에서 탈질시간 변화에 따르는 질산과 개미산의 농도 변화를 나타낸 것으로, 질산의 경우는 $[HCOOH]/[HNO_3]$ 의 비가 증가함에 따라 분해가 증가하며, $[HCOOH]/[HNO_3]=2$ 에서는 완전히 분해되고 있다. 이는 $[HCOOH]/[HNO_3]$ 의 비가 증가함에 따라 개미산이 과잉으로 첨가되어 질산이 완전히 분해된 데 기인한다.

반면에 개미산 경우는 탈질시간 100분 이내에는 일반적인 상기 개미산 분해의 경향을 보여주고 있으나, 150분 이상에서는 $[HCOOH]/[HNO_3]$ 의 비에 무관하게 거의 일정하게 나타나고 있다. 특히 $[HCOOH]/[HNO_3]=2$ 의 경우에는 과잉의 개미산이 첨가됨에도 불구하고, $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25$ 보다도 개미산의 농도가 적게 나타나는데 이는 실험 오차에 기인하는 것으로 사료되며, $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25, 1.5,$ 및 1.75의 경우는 각각의 농도 차이가 극히 미세하여 일정하게 나타난 것 같다.

Fig.2-3은 초기 질산농도 5M, $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25, 1.5, 1.75,$ 및 2.0에서 탈질시간 변화에 따르는 질산과 개미산의 농도 변화를 나타낸 것이다. 초기 질산농도 5M의 경우에서도 질산 2M의 경우와 같은 경향을 보여주고 있으며, $[HCOOH]/[HNO_3]$ 의 비가 1.5 이상에서는 완전히 분해되고 있음을 보여주고 있다. 한편 개미산의 경우는 $[HCOOH]/[HNO_3]$ 의 비가 증가함에 따라서, 탈질용액 내에 존재하는 개미산의 양이 증가하는 일반적인 경향을

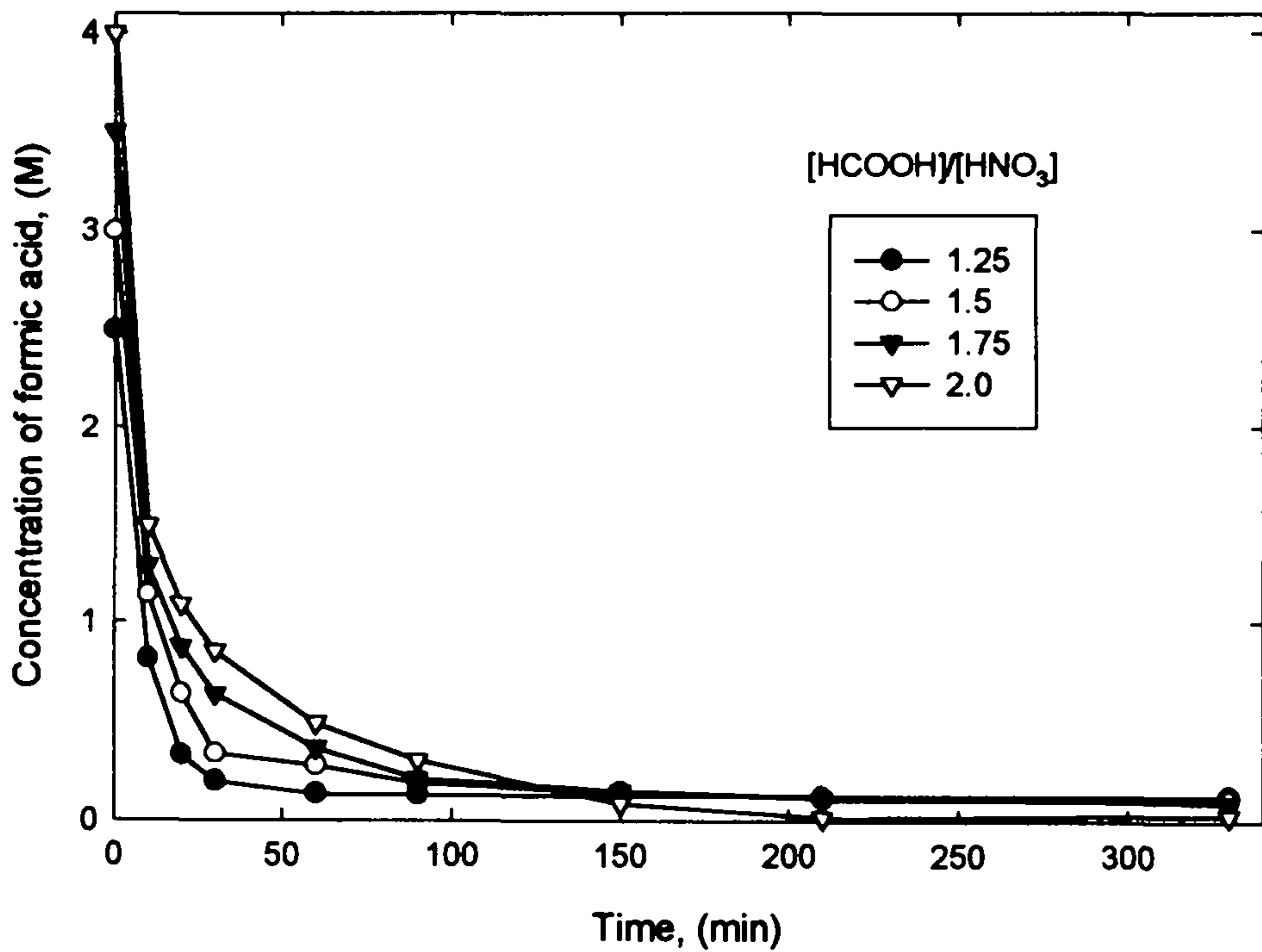
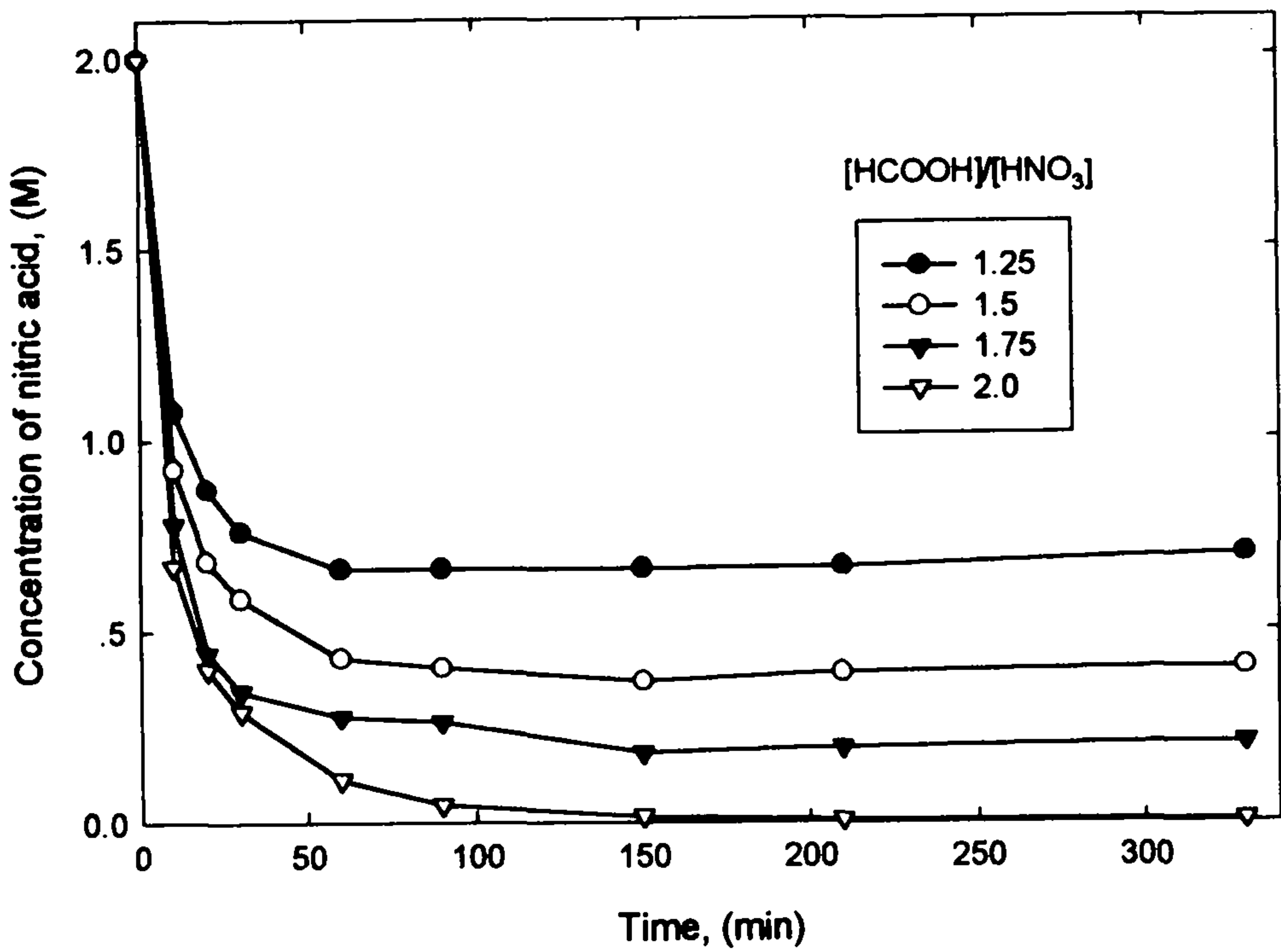


Fig.2-2 Concentrations of [HNO₃] and [HCOOH] with denitration time for different molar ratios of [HCOOH]/[HNO₃] at [HNO₃]₀=2M

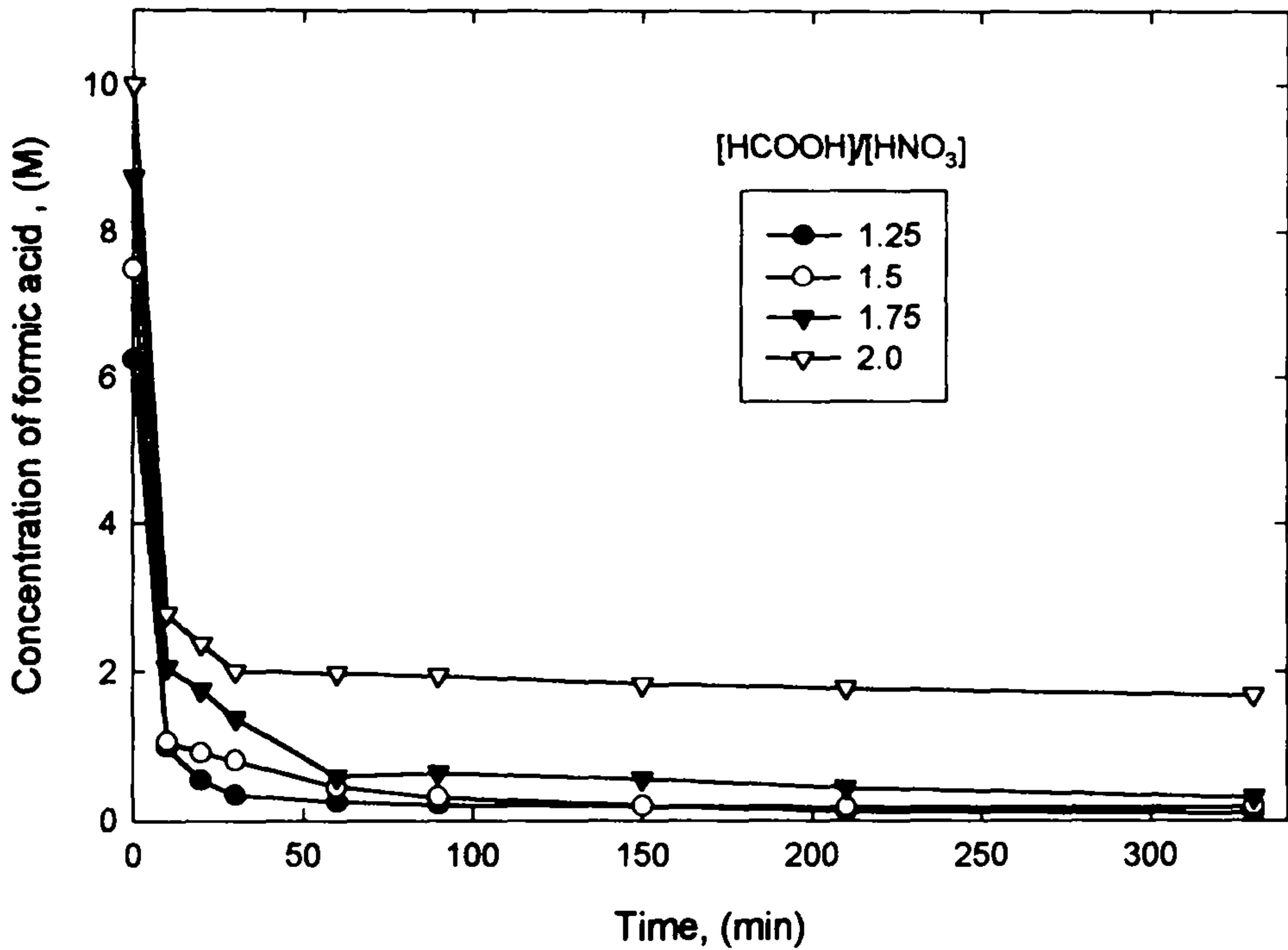
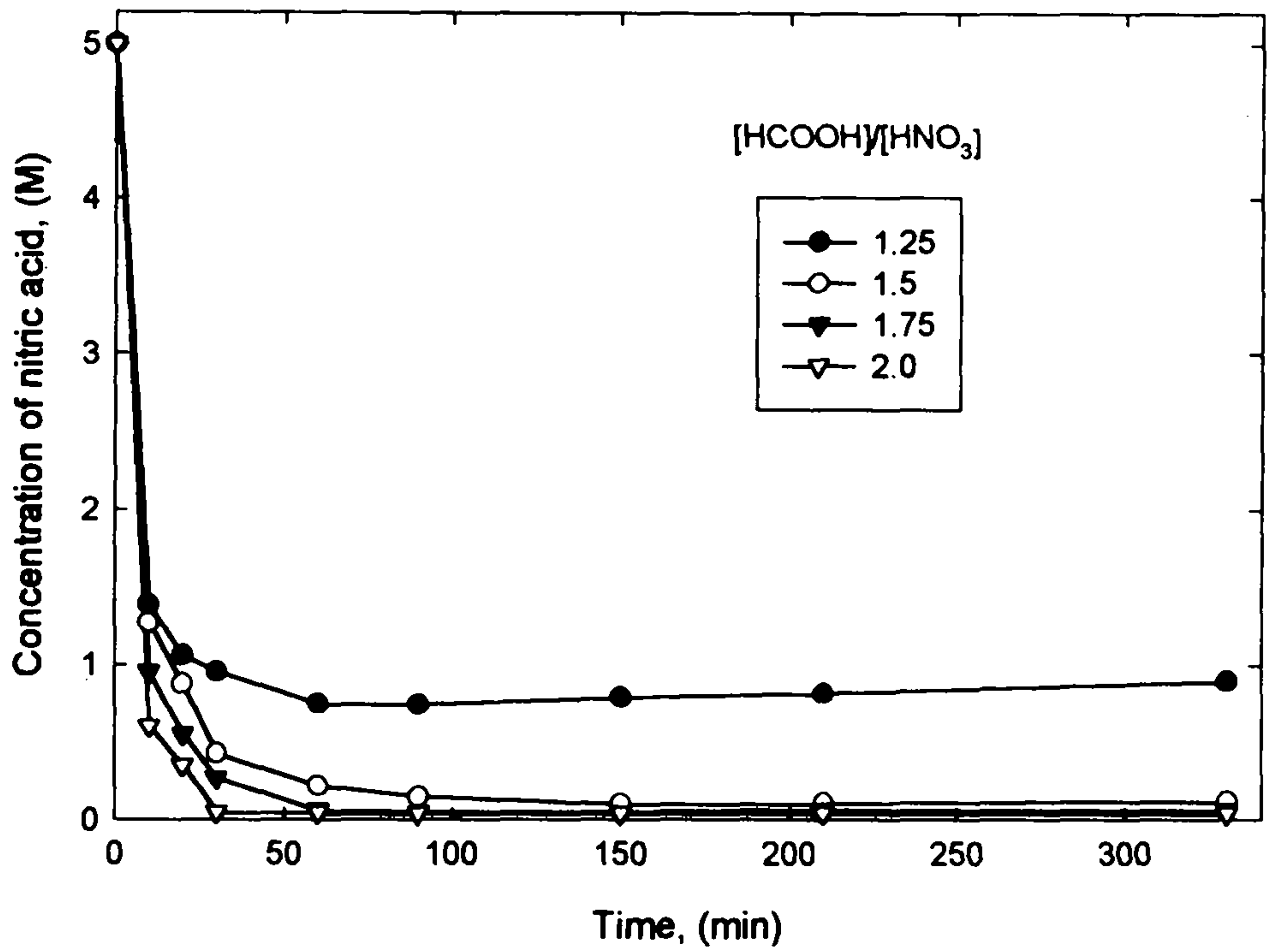


Fig.2-3 Concentrations of $[\text{HNO}_3]$ and $[\text{HCOOH}]$ with denitration time for different molar ratios of $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3]$ at $[\text{HNO}_3]_0 = 5\text{M}$

보여주고 있는데, 이는 $[HCOOH]/[HNO_3]$ 의 비가 증가함에 따라 개미산이 과잉으로 첨가되어, 질산이 분해된 후에도 개미산이 탈질용액 내에 상당량 존재하는데 기인한다.

그리고 탈질반응은 탈질시간 30분 이내에 급격히 일어나며, 150분 이상에서는 질산 및 개미산의 농도가 거의 변화하지 않고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 본 연구의 탈질 기준으로 설정한 즉, MA 및 MA와 거의 화학적 성질이 같은 RE의 공침전을 피하면서 탈질 후, 탈질용액의 총 산도를 0.5M 이하로 감소시켜 주고, MA와 RE의 상호분리시 나쁜 영향을 미치는 Zr 및 Mo의 전부와 일부분의 Fe을 공침전하여 제거하는 조건으로 기 설정한 $[HCOOH]/[HNO_3]=1.5$, 탈질시간=2.5시간을 만족시켜 주고 있음을 재확인할 수 있었다.[4,5]

Fig.2-4는 초기 질산농도 1, 2, 3, 및 5M, 그리고 $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25, 1.5, 1.75, \text{ 및 } 2.0$ 에서 탈질시간 변화에 따라 Fig.2-2와 Fig.2-3과 같이 얻어진 각각의 질산 및 개미산의 농도를 미세 시간 간격(small time interval)으로 나누어 질산과 개미산의 분해속도를 계산한 후, 이를 질산과 개미산의 농도적(concentration product)의 함수로서 나타낸 것이다. 이들의 기울기로부터 각각의 분해속도 상수를 구하여 다음과 같은 질산과 개미산의 분해 속도식을 얻었다.

$$\frac{d[HNO_3]}{dt} = -4.842 \times 10^{-2} [HNO_3] [HCOOH]$$

$$\frac{d[HCOOH]}{dt} = -8.911 \times 10^{-2} [HNO_3] [HCOOH]$$

2. 모델식과의 비교

Fig.2-5는 초기 질산농도 1M, $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25, 1.75$ 에서 얻어진 질산과 개미산의 농도 변화를 상대농도(relative concentration, $R=C/C_0$)로 표현하여, 실험치와 이론치를 상호 비교한 것이다.

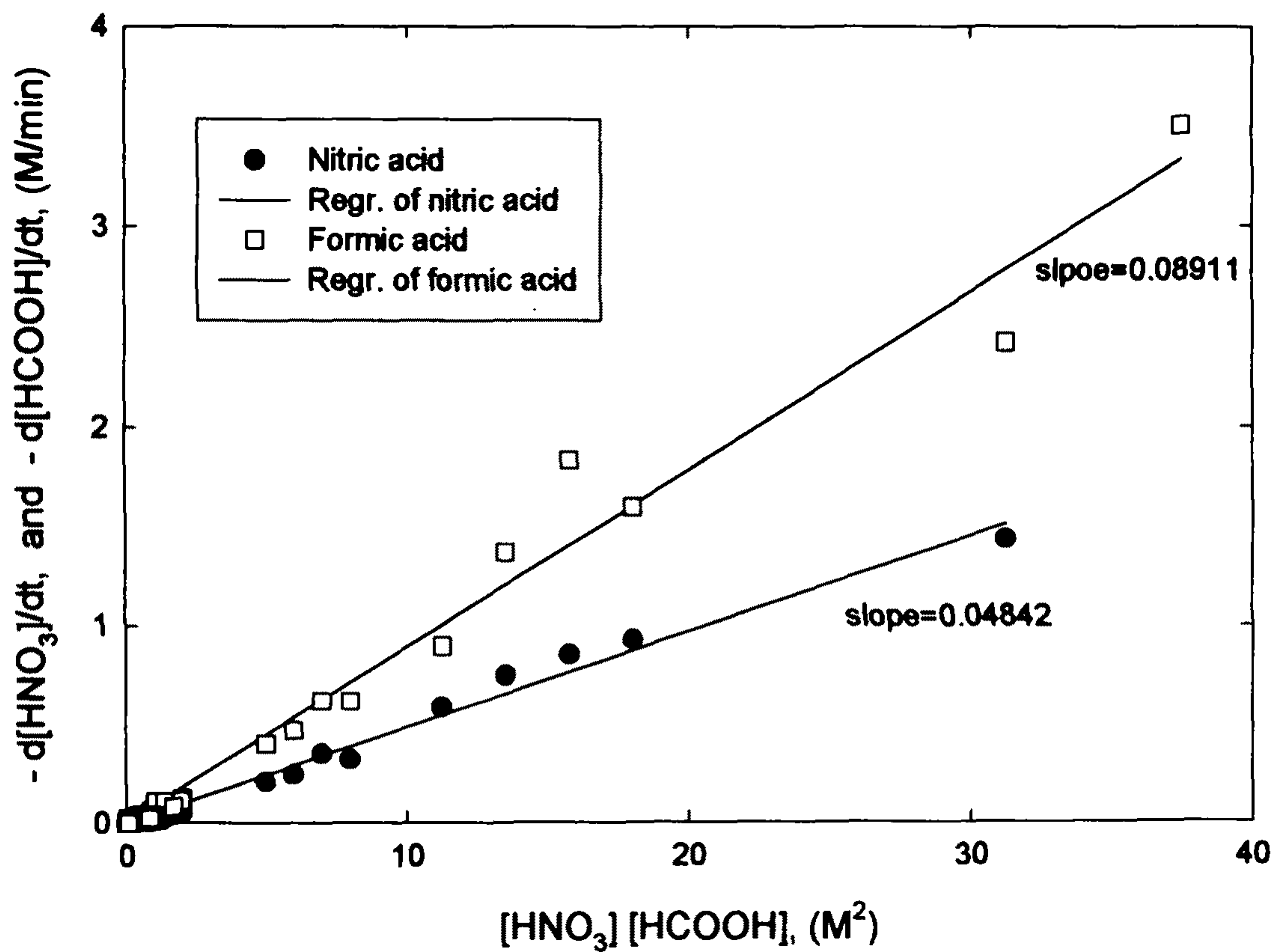


Fig.2-4 Destruction rate of [HNO₃] and [HCOOH] versus concentration product of [HNO₃] and [HCOOH]

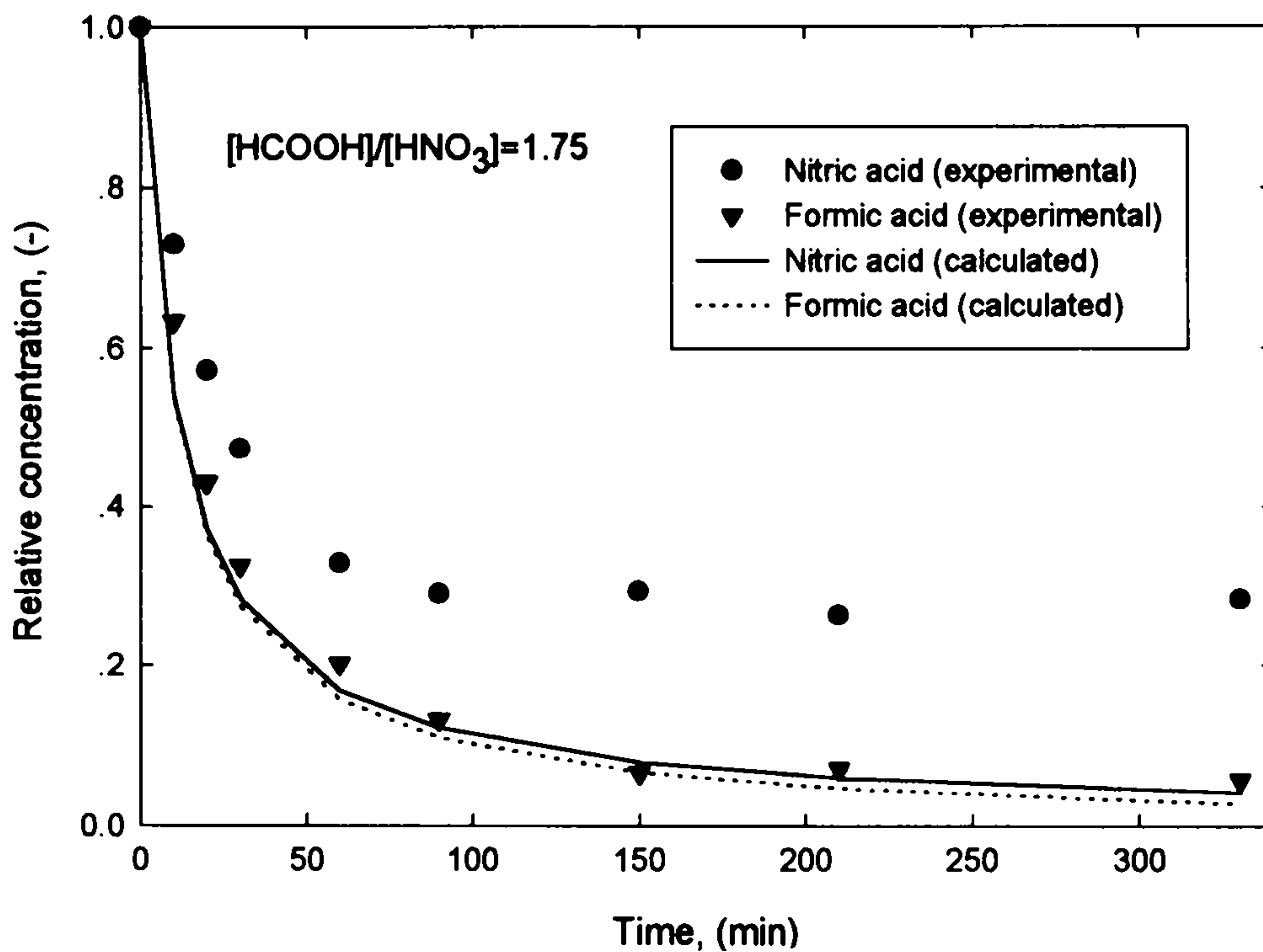
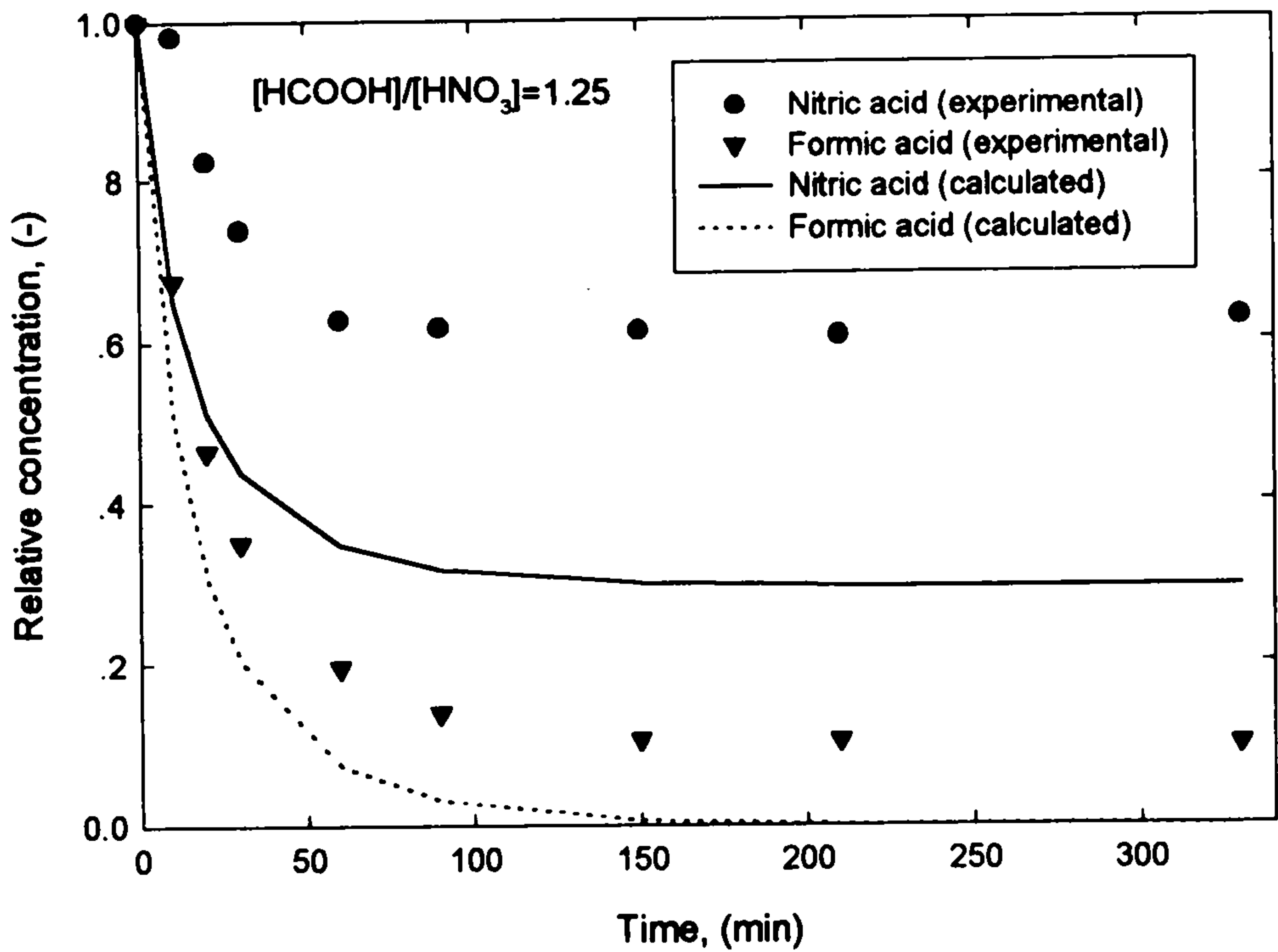


Fig.2-5 Comparison of the relative concentration of [HNO₃] and [HCOOH] calculated by theoretical model with the experimental data at [HNO₃]₀=1M

비록 개미산의 경우는 이론치를 거의 따라가고 있으나, 질산의 경우는 이론치와 많은 차이가 나고 있음을 볼 수 있다. 이 결과로부터 초기농도 1M의 질산용액을 대상으로 한 탈질반응은 본 연구에서 설정한 모델식이 만족시키지 못하며, 다른 반응기구에 의해 분해되고 있음을 알 수 있다. 이는 고산도 영역에서 질산을 분해하기 위하여 필요한 아질산을 생성하기 위한 반응으로 가정한 식(1)과 식(2)의 반응이 초기 질산농도가 너무 낮아 일어나지 못한다에 기인하는 것 같으며, 향후 이에 대한 정확한 원인 규명이 요구되고 있다.

Fig.2-6~2-8은 초기 질산농도 2~5M 및 $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25\sim 2.0$ 에서 얻어진 각각의 개미산 및 질산농도 변화를 상대농도로 표현하여 실험치와 이론치를 서로 비교한 것으로, 실험치와 이론치가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 상기 조업 범위에서는 본 연구에서 제시한 탈질 반응기구에 의해 반응이 제어되고 있음과 본 모델식의 적용 타당성을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 본 모델식이 비록 한정된 범위(초기 질산농도 2M 이상)에서 적용 가능하지만, 질산농도 5M 이상의 고산도 영역, 약 1M~5M의 중산도 영역 및 1M 이하의 저산도 영역으로 등으로 구분하여 각각의 탈질 속도식을 반경험식으로 표현한 지금까지의 연구결과[9~11]를 한 단계 발전시킨 것으로서, 초기농도 2M의 질산용액을 대상으로 하여 균분리공정 개발을 추진하고 있는 본 연구팀에서는 HLLW의 주요 전처리 과정인 탈질공정의 장치설계 시, 필요한 기본 설계자료 생산에 직접 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

제 5 절 결 언

Nd, Pd, Ru, Zr, Mo 및 Fe 이 함유된 6성분계의 모의 방사성폐액을 대상으로 개미산 탈질에 의한 질산과 개미산의 각각 분해속도 및 탈질

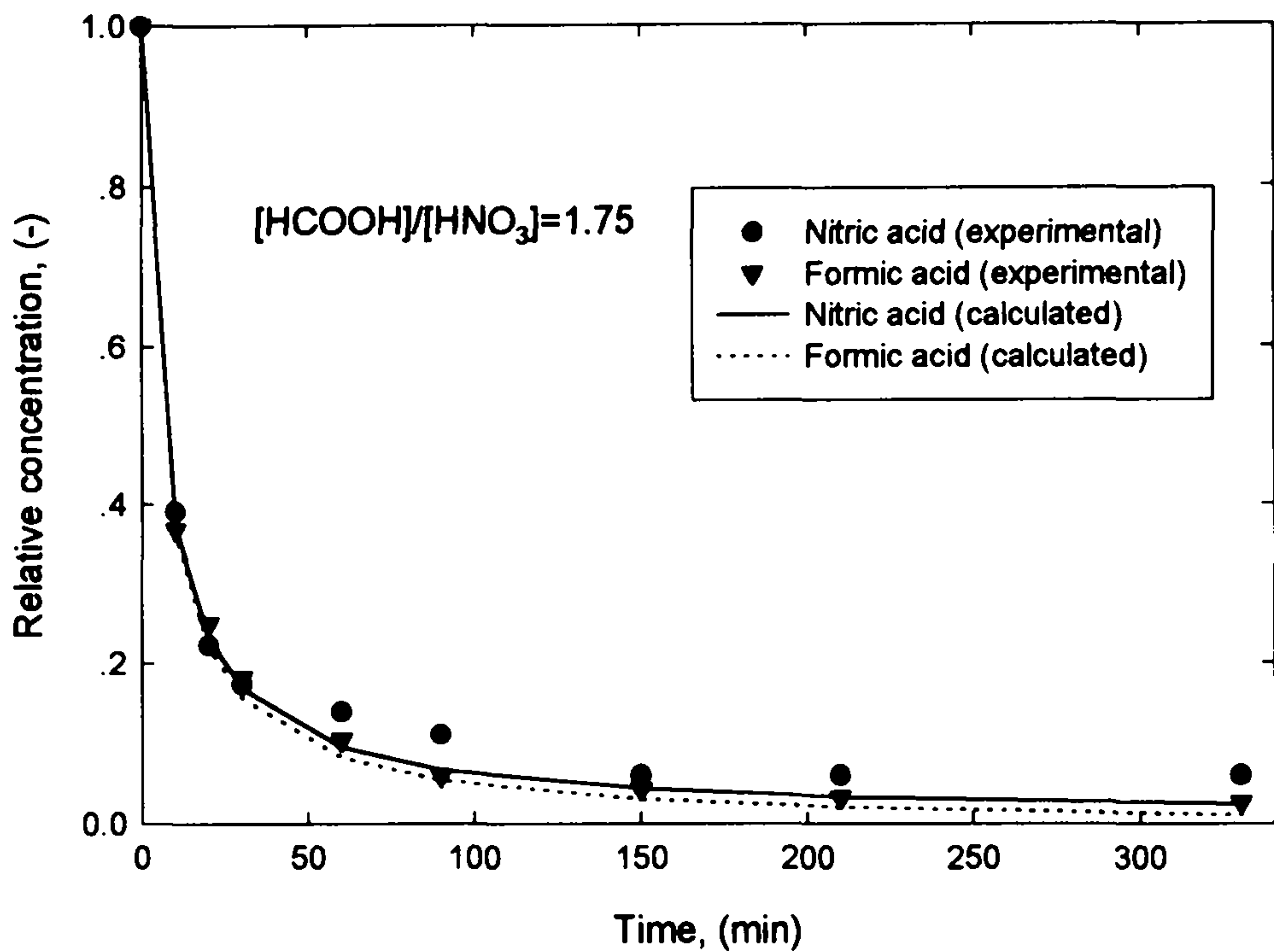
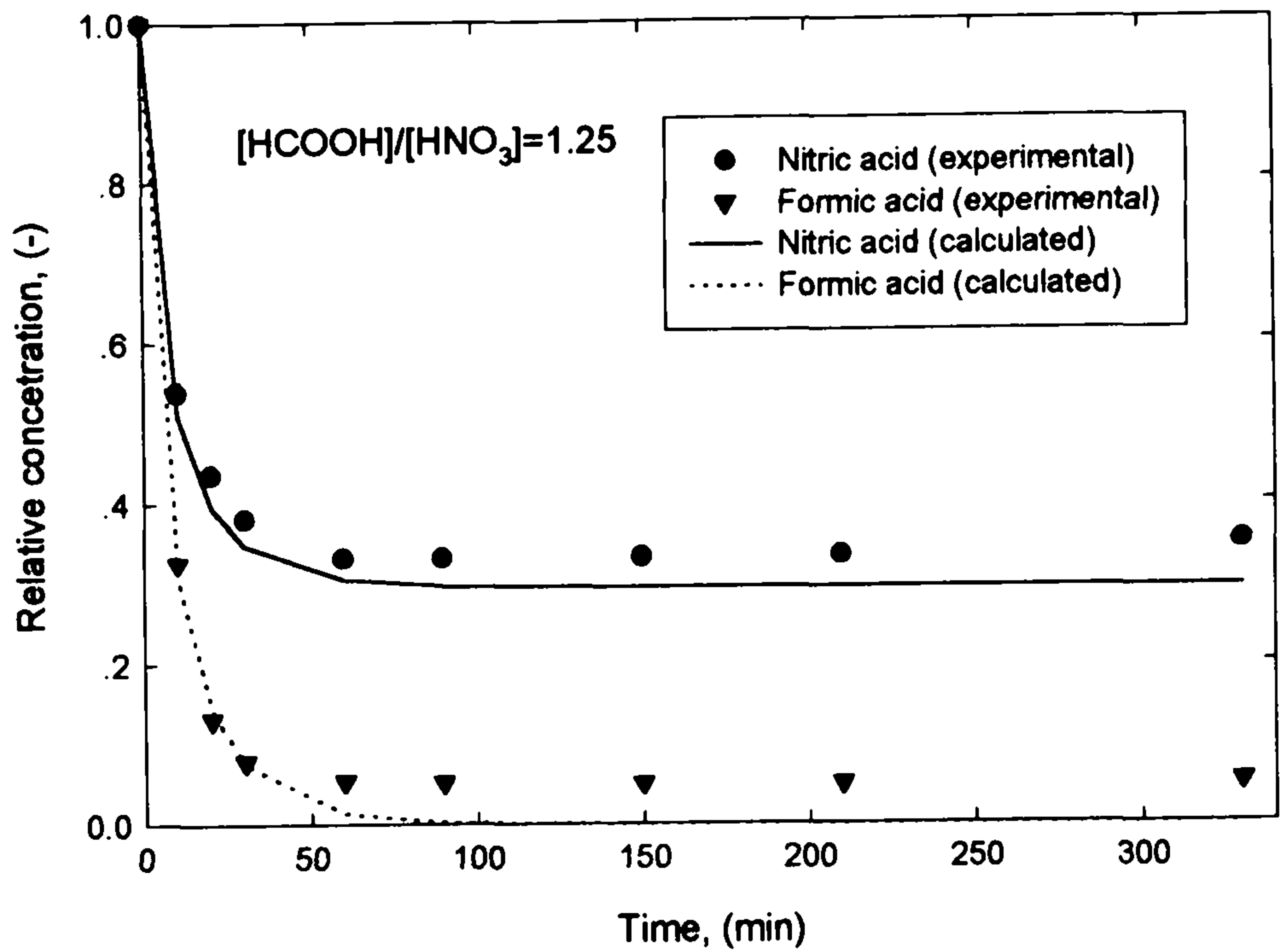


Fig.2-6 Comparison of the relative concentration of [HNO₃] and [HCOOH] calculated by theoretical model with the experimental data at [HNO₃]₀=2M

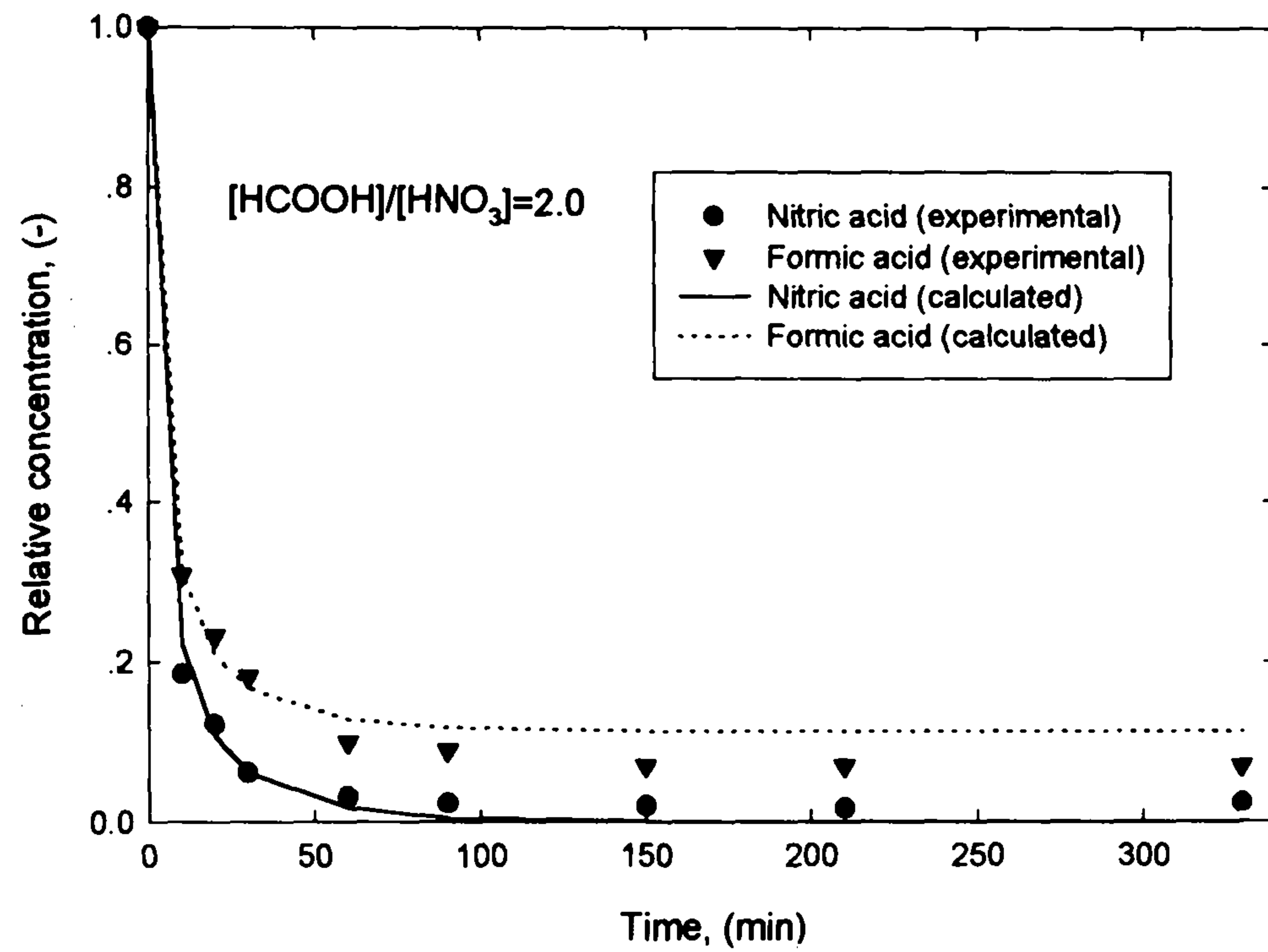
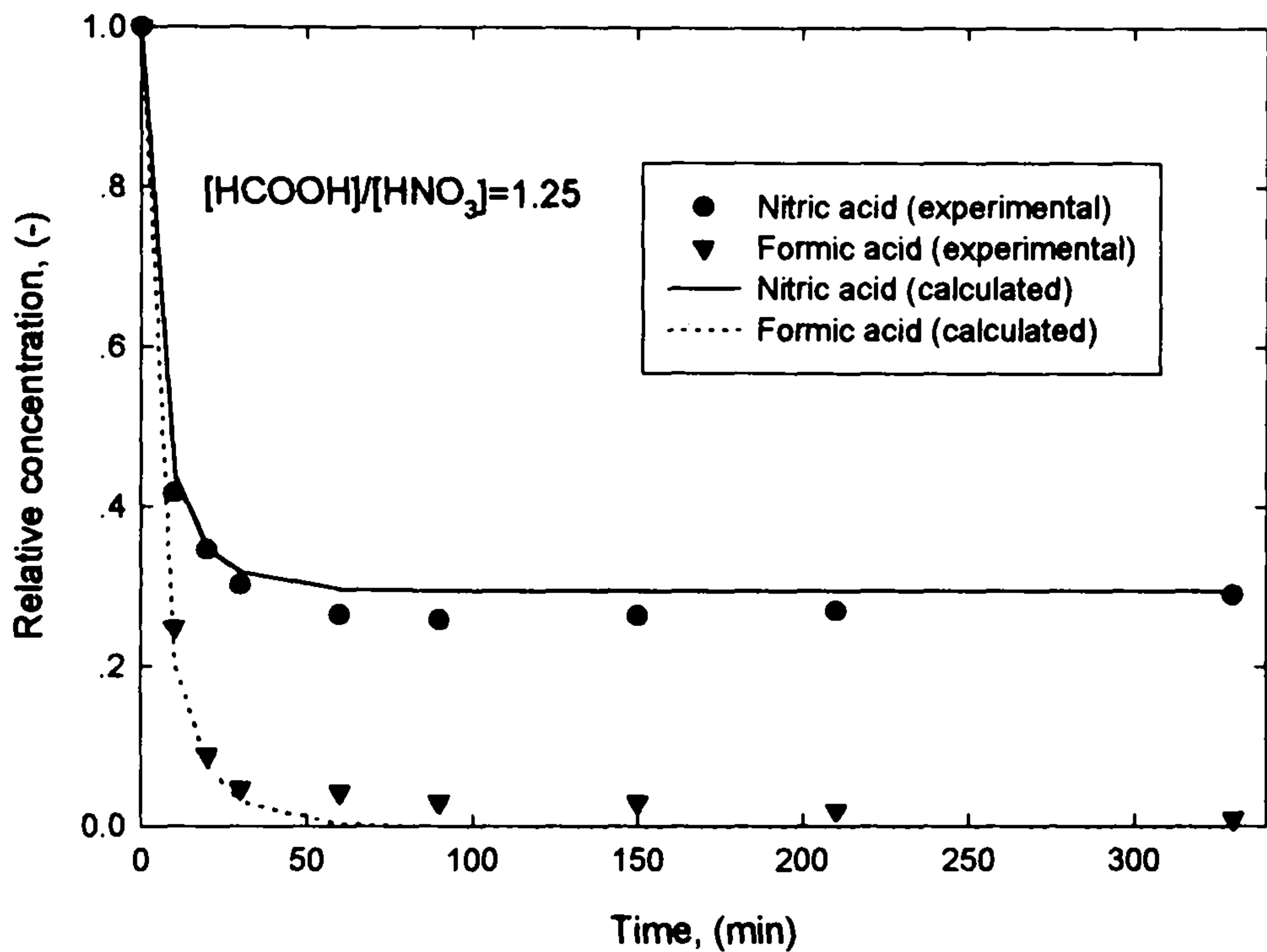


Fig.2-7 Comparison of the relative concentration of [HNO₃] and [HCOOH] calculated by theoretical model with the experimental data at [HNO₃]₀=3M

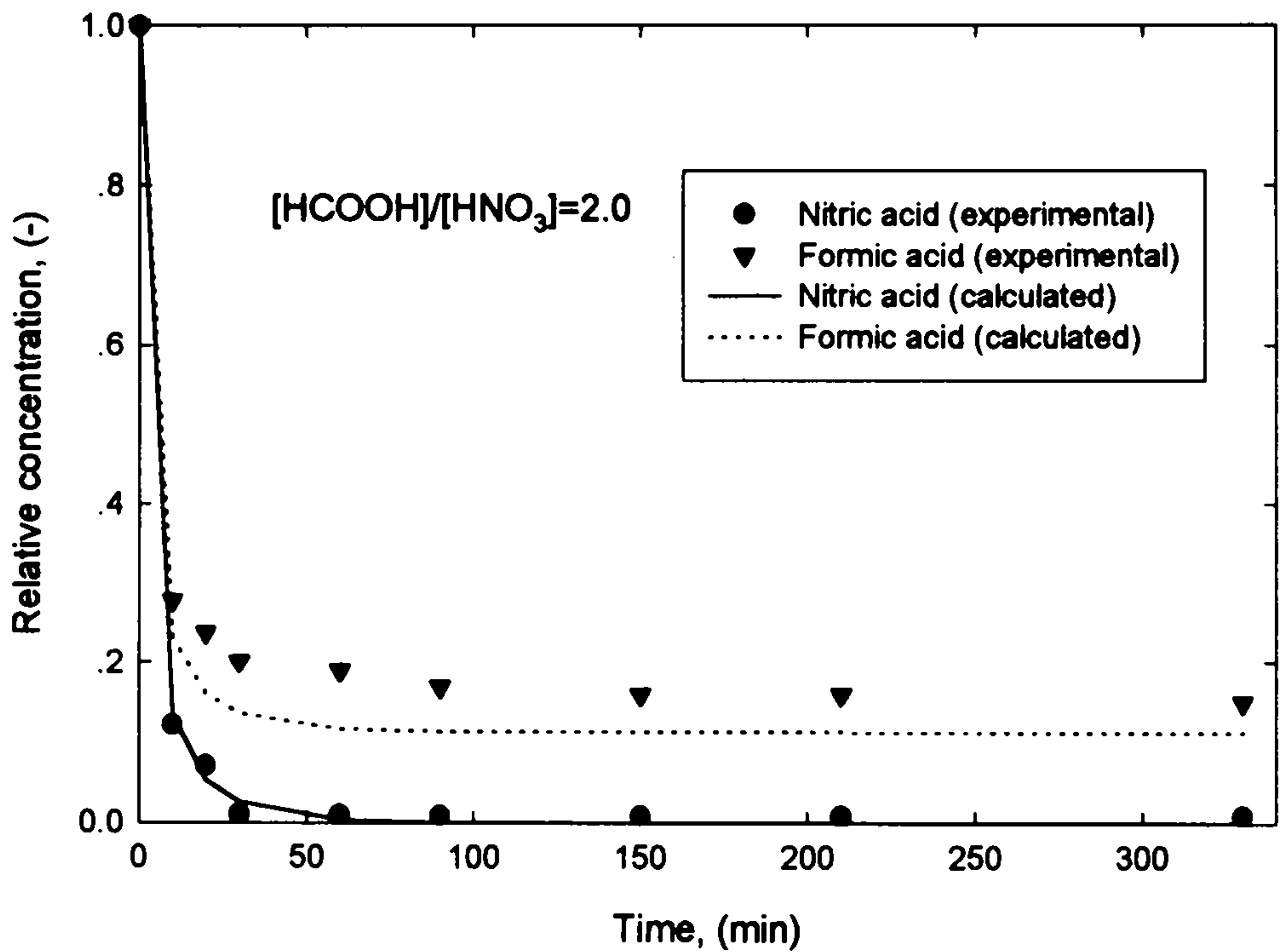
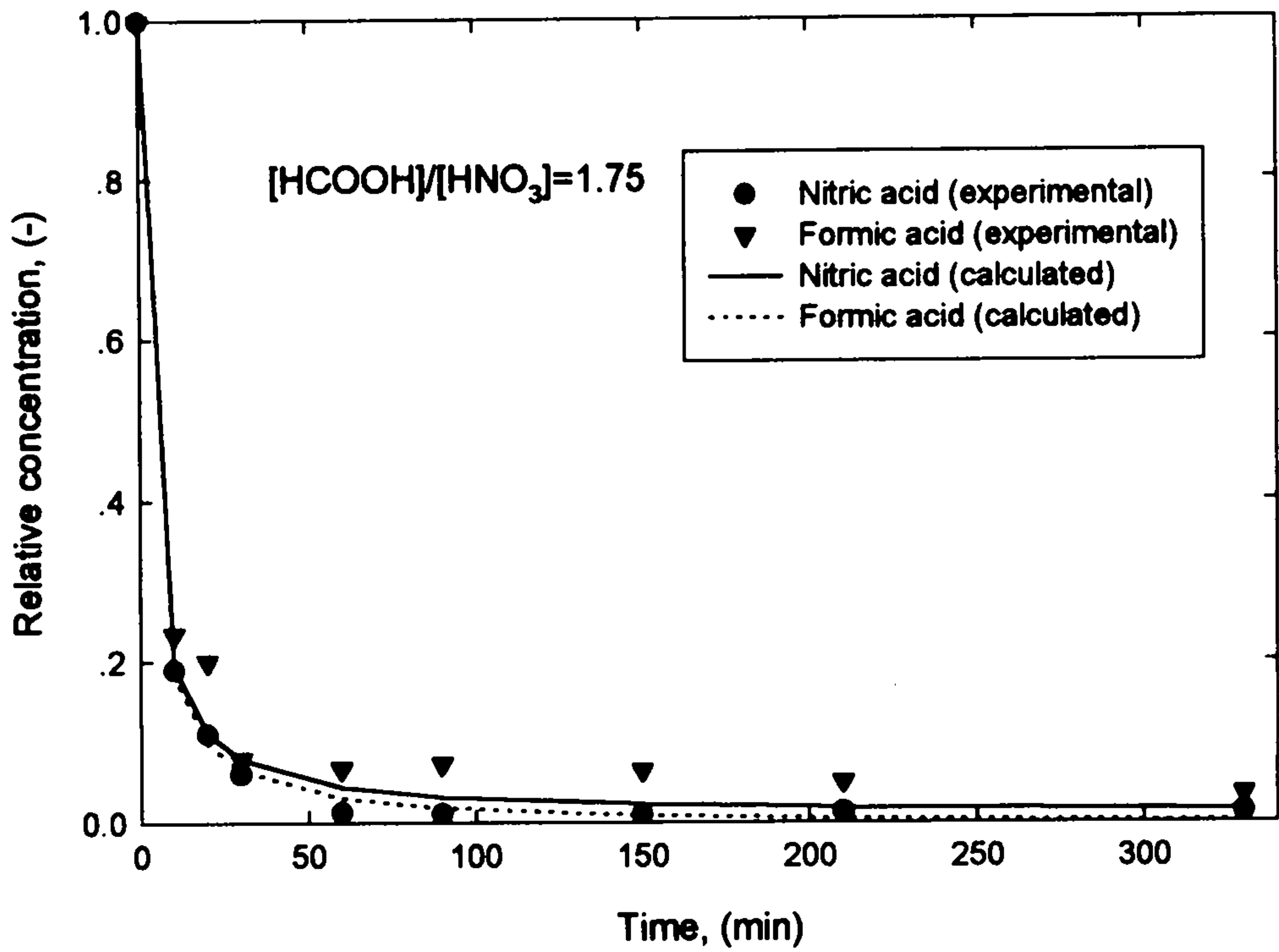


Fig.2-8 Comparison of the relative concentration of [HNO₃] and [HCOOH] calculated by theoretical model with the experimental data at [HNO₃]₀=5M

반응기구의 규명에 주안점을 두었다.

모든 실험은 반응온도 90°C, 회분식계로 고정하여 수행하였으며, 초기 질산농도 1, 2, 3, 5M 및 $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25, 1.5, 1.75, 2.0$ 에서 탈질시간을 330분 까지 변화시켰다.

질산 및 개미산의 분해속도식은 각각 다음과 같으며,

$$\frac{d[HNO_3]}{dt} = - 4.842 \times 10^{-2} [HNO_3] [HCOOH]$$

$$\frac{d[HCOOH]}{dt} = - 8.911 \times 10^{-2} [HNO_3] [HCOOH]$$

본 연구에서 제안한 반응기구는 초기 질산농도 2~5M 및 $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25\sim 2.0$ 의 범위에서 비교적 실험치와 이론치가 잘 일치하여, 본 모델식의 적용 타당성을 확인할 수 있었으나, 초기 질산농도 1M에서는 본 모델식에서 크게 벗어나 다른 반응기구에 의해 분해됨을 추측할 수 있었다.

참고 문헌

1. Y. Kondo, and M. Kubota, J. Nucl. Sci. & Technol., 29(2), 140(1992).
2. K. Shirahashi, and M. Kubota, J. Nucl. Sci. & Technol., 29(6), 559(1992).
3. J. H. Yoo, E. H. Lee, et al., "Development of long-lived radionuclide partitioning technology", KAERI/RR-1632/95, (1996).
4. E. H. Lee, D. S. Hwang, K. W. Kim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., 6(3), 404(1995).
5. E. H. Lee, D. S. Hwang, K. W. Kim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., 6(5), 882(1995).
6. R. F. Bradley and C. B. Goodlett, "Denitration of nitric acid solutions by formic acid", DP-1299, (1972).
7. M. Matsumura, Y. Kondo, I. Yamaguchi, and M. Kubota, "An engineering scale filtration test of slurry formed in denitration of simulated high level liquid waste", JAERI-M 93-010, (1993).
8. M. Matsumura, Y. Kondo, and M. Kubota, "Filterability of slurry formed in denitration of simulated high level liquid waste", JAERI-M 93-009, (1993).
9. C. J. Saum, L. H. Ford, and N. Blatts, "The denitration of simulated Fast Reactor high active liquor waste", ND-R-658, (1981).
10. T. V. Healy, J. Appl. Chem., 8, 553(1958).
11. J. V. L. Longstaff, and K. Singer, J. Chem. Soc., 2610(1954).
12. H. Nakamura, I. Yamaguchi, and M. Kubota, J. Nucl. Sci. & Technol., 15(10), 760(1978).
13. H. Nakamura, I. Yamaguchi, and M. Kubota, J. Nucl. Sci. & Technol., 16(6), 426(1979).

14. M. Kelm, et al., Nucl. Tech., 51, 27(1980).
15. E. G. Orebaugh, "Denitration of Savannah River Plant waste streams", DP-1417, (1976).
16. K. A. Burrill, "Chemical denitration of aqueous nitrate solutions", AECL-9500, (1987).

제 3 장 DEHPA 용매추출 공정 평가

제 1 절 서 언

사용후핵연료의 화학처리 공정에서 발생하는 고준위폐기물(high-level liquid waste : HLLW)의 일반적인 관리 개념은 심 지층에 영구 처분한다는 개념이나[1], 최근에 들어서서는 장수명의 방사성 핵종에 대한 위험도를 감소(독성 감소)시키거나 대국민 이해 증진 차원에서, 나아가서는 원자력의 평화적 이용기술을 향상시킨다는 관점에서 균분리/소멸처리에 관한 기술 개발이 원자력 선진국을 중심으로 활발히 연구되고 있다.[2-4]

고준위폐기물에는 장수명의 악티나이드 원소(minor actinides : MA)인 Am, Cm, Np 등과, 희토류 원소(rare earths elements : RE)인 Nd, Eu, Y 등과, 반감기는 비록 짧지만 주요 방사선 및 열원으로서 단기 위험도에 지대한 영향을 끼치는 Cs 및 Sr 과 또한 유용원소로 재활용이 가능한 백금족원소(platinum group metals : PGM)인 Pd, Ru, Rh 등과, 기타의 핵분열생성물(fission product : FP)이 함유되어 있다.

균분리라는 것은 상기 핵종들을 방사성 독성 및 화학적 성질에 기초하여, 유사한 핵종끼리 군(group)으로 묶어 분리하는 것으로, 유효 이용이 가능한 핵종은 재활용하고, MA는 소멸처리하여 안정 핵종 또는 단반감기의 핵종으로 전환하는 것이다. 특히 상기 핵종 중에서도 MA의 제거는 고준위폐기물의 장기 위험도를 대폭 감소시키는 차원에서 반드시 분리하여야 한다.

MA의 분리 방법으로는 여러 가지 방법이 제시되고 있으나, 본 연구에서는 DEHPA(di(2-ethylhexyl) phosphoric acid)에 의한 용매추출법을 선정하여 수행하였다. 이 공정의 특성으로는 대부분의 RE가 DEHPA에 대한 MA와의 비슷한 추출성에 기인하여 공추출(co-extraction) 되는 것과 이로 인한 MA와 RE를 선택적으로 상호분리하는 추가 공정이 필요하다는 것이다. MA 원소 중에서도 원자가 상태(oxidation state)가 3가인 MA의 상호분리는

DTPA (di-ethylene triamine pentaacetic acid)와 젖산(lactic acid)의 혼합용액에 의해 선택적으로 분리할 수 있다.[5]

이와 반면에 Np의 경우는 질산매질에서 통상 Np(IV), Np(VI), Np(V) 등 다양한 산화가 상태로 존재하고 있으며, 특히 저산도의 질산용액(약 2M 이하)에서는 주로 Np(V)로 존재하고 있는데, 이는 어떠한 추출제에 의해서도 추출율이 매우 낮은 것으로 고찰되고 있다. 그리고 DEHPA에 의한 Np의 추출율은 Np(IV) > Np(VI) >> Np(V)의 순으로 알려져 있어[6], Np(V)의 추출성을 향상시키기 위해서는 Np(IV)로 환원시키거나, Np(V)로 산화하여 분리할 필요가 있다. 이와 같은 성질은 Am과 RE로부터 Np를 개별적으로 분리할 수 있음을 나타내는 것이다.

본 연구에서는 1단계에서 이미 설정한 공정 즉, MA를 선택적으로 분리하기 위한 DEHPA 용매추출 공정에 대한 지금까지의 연구결과를 근간으로 하여, 공정의 구성을 최적화하기 위한 MA와 RE의 최적 상호분리 조건 결정과 공정개발 차원에서 추출 및 역추출 공정의 최적 조합(combination)을 목표로 하여 수행 하였다.

상기의 실험은 총 44단 4조(set)의 연속식 용매추출 장치인 혼합정치조(mixer-settlers: MS)를 이용하여, 1조(set)의 공추출 과정과 3조의 연속적인 선택적 역추출 과정으로 공정을 조합하였으며, 실험은 상온에서 17계 성분이 함유된 모의 방사성 폐액을 이용하여 수행하였다.

제 2 절 실험

1. 모의 방사성 폐액 제조

모의 방사성폐액(simulated radwaste solution)은 실제의 HLLW에 존재하는 있는 주요 금속이온의 대표원소를 각각 선정하여 제조하였다. RE 및 FP의 대표원소로는 비방사성 화합물인 La, Eu, Ce, Nd, Y, Fe, Ni, Mo, Sr, Zr, Cs, Ba, Rb, Pd 및 Rh을 선정하여 0.1M의 질산용액에서 용해하였다. 그

리고 MA의 대표원소로는 추적자 규모(tracer level)의 Am-241 및 Np-237을 사용하였으며, 또한 Np을 Np(IV)로 산화가 상태를 조절하기 위하여 과산화수소(H₂O₂)를 첨가하였다. Am, RE 및 Np의 선택적 역추출제로는 각각 DTPA, 질산(HNO₃) 및 옥살산(H₂C₂O₄)을 이용하였으며, 모든 화공약품은 특급 시약급으로 다른 정제과정을 거치지 않고 직접 사용하였다, 모의 방사성폐액의 화학조성은 Table 3-1과 같다.

2. 연속식 용매추출 및 역추출 장치

연속식으로 공추출과 선택적 역추출을 수행하기 위하여, 연속식 용매추출 및 역추출 장치로는 앞에서 언급한 것과 같이 4조(set)의 혼합정치조를 이용하였으며, 각 혼합정치조의 혼합조(mixer)와 정치조(settler)의 부피는 각각 13ml로 일정하게 제작하였다.

각 혼합정치조의 수용상과 유기상은 서로 향류(counter-current flow)로 흐르게 하였으며, 수용상과 유기상을 혼합(mixing)시키기 위하여 박막(membrane)형태의 맥동(pulse) 발생기에서 생성된 공압(air pulsation)을 pulse header를 통하여 각각의 혼합조로 분산되게끔 구성하였다.

또한 Fig.3-1과 같은 4 조의 혼합정치조는 glove box 내에 설치하였으며, 최적의 수력학적 운전조건(hydraulic condition)에 도달하기 위하여, 그리고 정치조 내의 경계수위(interface level)를 조절하기 위하여, 모의 폐액을 직접 주입하는 대신에 0.1M의 질산용액을 우선 주입하여 약 4시간 동안 공운전(blank test)을 수행한 후에, 모의폐액을 공급하여 실제의 운전을 수행하였다.

3. 공추출

MA와 RE의 공추출은 Fig.3-1과 같은 14 단의 혼합정치조(MS-1)을 이용하였으며, 모의 폐액 및 세정용액(scrubbing solution)으로 사용한 0.1M의 질산용액과 추출제인 1M DEHPA/n-dodecane은 각각 10단, 14단 및 1단에 주

Table 3-1. Chemical composition of the simulated radwaste solution

Component		Simulated Radwaste Solution	Estimated HLLW
MA	Am-241	5.90×10^4 Bk/ℓ	1.20×10^{-4} M
	Np-237	1.66×10^4 Bk/ℓ	1.50×10^{-3} M
RE	Eu	1.12×10^{-3} M	1.90×10^{-3} M
	La	3.19×10^{-2} M	3.19×10^{-2} M
	Ce	3.67×10^{-2} M	3.30×10^{-2} M
	Nd	5.07×10^{-2} M	4.34×10^{-2} M
	Y	7.98×10^{-3} M	8.40×10^{-3} M
FP	Cs	3.65×10^{-2} M	3.71×10^{-2} M
	Ba	2.30×10^{-2} M	2.07×10^{-2} M
	Rb	7.18×10^{-3} M	7.40×10^{-3} M
	Pd	6.70×10^{-3} M	1.80×10^{-2} M
	Fe**	2.29×10^{-2} M	3.80×10^{-2} M
	Ni	4.75×10^{-3} M	6.00×10^{-3} M
	Mo**	9.67×10^{-3} M	6.90×10^{-2} M
	Sr	2.06×10^{-2} M	1.65×10^{-2} M
	Zr**	4.84×10^{-5} M	6.90×10^{-2} M
	Rh	4.66×10^{-3} M	8.00×10^{-3} M
Media	HNO ₃ **	0.1 M	2M
	H ₂ O ₂	1.0 M	

* : Estimated values were based on the assumption that LWR fuel burned up to 28,000MWD/tU was processed

** : This values were based on the assumption that HLLW denitrated with formic acid.[10,11]

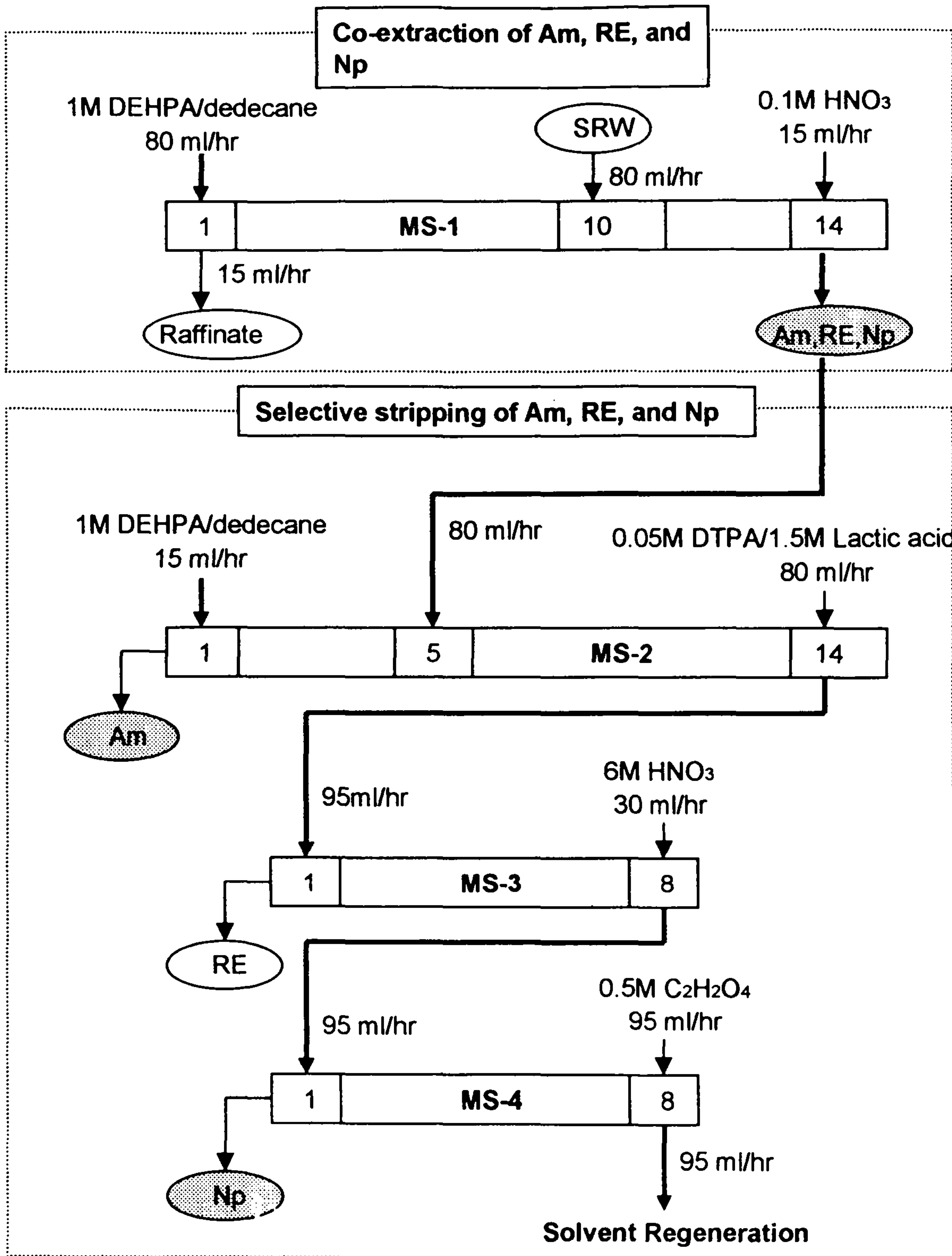


Fig.3-1 A flowsheet for the selective separation of Am, RE, and Np

(— : Aq. flow — : Org. flow)

입하여 수행하였다.

4. 선택적 역추출

혼합정치조 MS-1에서 공추출된 유기상으로 부터 Am을 역추출하기 위하여 14단의 혼합정치조(MS-2)를 이용하여 수행하였다. 역추출제로는 pH=3.2로 조정된 0.05M의 DTPA 및 1.5M의 젖산 혼합용액을 14단에 주입하였고, Am, RE 및 Np 등이 함유된 유기상은 5 단에서 공급하였으며, 또한 부분적으로 역추출된 Np 및 RE를 다시 유기상으로 재추출(re-extraction)하기 위하여 1M DEHPA/n-dodecane을 1단에서 공급하였다.

Am이 제거된 RE는 8단의 혼합정치조(MS-3)에서 6M의 질산용액에 의해 유기상으로부터 수용상으로 역추출되며, RE와 Np이 함유된 유기상과 RE의 역추출제인 6M의 질산용액은 각각 1단 및 8단에서 주입하였다. 이 단계에서는 단지 RE만이 역추출되어 수용상에 잔존하고, Np는 여전히 유기상에 존재한다.

마지막으로 Am 및 RE 등이 제거된 Np은 8단의 혼합정치조(MS-4)에서 0.5M의 옥살산에 의해 유기상으로 부터 역추출되며, Np이 함유된 유기상과 Np의 역추출제인 0.5M의 옥살산은 각각 1단 및 8단에서 공급하였다.

상기 각 혼합정치조 내에서의 운전조건을 요약하면 Table 3-2 와 같다

5. 용매재생

Am, RE 및 Np 등이 모두 제거된 즉, 혼합정치조(MS-4)에서 배출되는 유기상(used-solvent)을 용매의 재순환 관점에서, 회분식으로 5%의 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 및 2M manitol의 혼합용액으로 용매재생 시험을 수행하였다.

6. 화학분석

추적자규모의 방사성물질인 Np-237과 Am-241의 농도(radioactivity)는 multi-channel analyzer(Afora Model LP-4900B, with Ge(Li) detector)에 의

해 측정하였으며, 비방사성 물질인 Ba, Sr, Eu, La, Zr, Ce, Nd 및 Y의 농도는 ICP(Inductive Coupled Plasma Spectrophotometer)에 의해 측정하였다. 그리고 기타 Cs, Rb, Fe, Ni, Pd, Mo 및 Rh의 농도는 A.A(Atomic Absorption Spectrophotometer, Hitachi Model 180. 80)를 이용하여 분석하였으며, 모든 시료는 각각의 혼합정치조에서 배출되는 수용상을 채취하여 농도분석을 수행하였다.

Table 3-2. Operation condition of each mixer-settler

MS Number	Feed	Feeding stage	Flow rate (ml/hr)
MS-1	Simulated radwaste solution	10	80
	0.1M HNO ₃	14	15
	1M DEHPA/n-dodecane	1	80
MS-2	Loaded DEHPA/n-dodecane	5	80
	1M DEHPA/n-dodecane	1	15
	0.05M DTPA + 1.5M Lactic acid	14	95
MS-3	Loaded DEHPA/n-dodecane	1	95
	6M HNO ₃	8	30
MS-4	Loaded DEHPA/n-dodecane	1	95
	0.5M H ₂ C ₂ O ₄	8	95

7. 역추출율 및 분리계수(separation factor : SF)

각 원소의 역추출율 및 분리계수는 다음과 같은 정의에 의해서 계산하였다.

$$S(\%) = [C_i \times F]_P / [C_i \times F]_F \times 100 \quad (1)$$

$$SF = [C_{FP,i} / C_j]_F / [C_{FP,i} / C_j]_P \quad (2)$$

여기서, F : 유량 (ml/hr)

C_i : 각 원소의 농도 (Bk/ℓ 또는 mole/ℓ)

$C_{FP,i}$: 각 FP 원소의 농도(mole/ℓ)

C_j : Am, RE 및 Np 관점에서의 각 원소의 농도

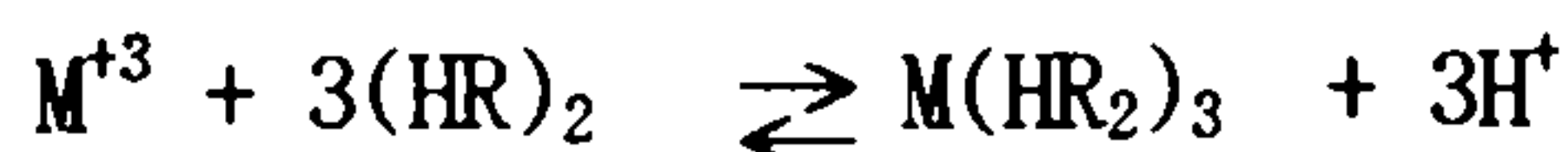
그리고 아래첨자 F 및 P는 각 혼합정치조에 관련한 MS-1(feed) 및 생성물(product)에서의 공급흐름을 의미한다.

제 3 절 실험 결과 및 토의

1. 공추출

각 원소의 역추출율은 식(1)의 정의에 의거 정상상태(steady-state)에서의 상대농도비(relative concentration ratio)로서 표현하였으며, 각 혼합정치조에서 배출되는 수용상의 상대 농도비는 Table 3-3과 같다.

혼합정치조 MS-1의 추잔상(raffinate)에 잔존하는 Am과 Np의 농도는 각각 0.03% (약 50 Bk/ℓ) 및 0.36%(약 15 Bk/ℓ)로서, 이는 방사능 세기 측정범위 이하로서 모든 Am 및 Np이 유기상으로 추출되었음을 알 수 있다. RE(Y 포함) 또한 전 연구[7-9]에 의해 예측한대로 99% 이상이 추출되었으며, 특히 산화가 상태가 3가인 Am과 RE가 함께 추출되는 것은 DEHPA에 대한 유사한 추출성에 기인하는 것으로, DEHPA에 의한 Am과 RE의 추출거동은 지금까지 잘 알려진 다음과 같은 반응식으로 표현할 수 있다.[12]



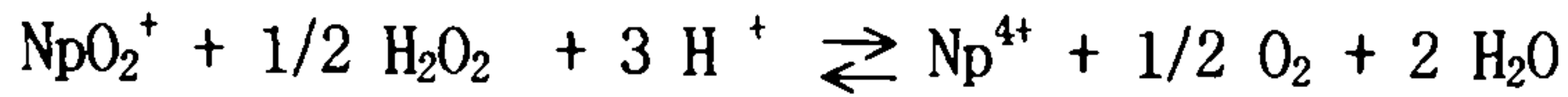
여기서 $(HR)_2$: 유기상에서의 DEHPA의 이성체(dimer)

그리고 Np의 높은 추출성은 과산화수소(H_2O_2)에 의한 다음과 같은 반응식에 의거 Np의 산화가 상태가 Np(V)에서 Np(IV)로 환원된 데 기인하는 것으로 사료된다 [13].

Table 3-3. Relative concentration ratios of various elements

(unit : %)

Element	MS-1		MS-2	MS-3	MS-4	
	Raffinate	Extraction	Am product	RE product	Np product	Org. phase
Am	0.03	99.97	99.83	0.02	0.02	0.10
Np	0.36	99.64	0.36	0.14	98.15	0.99
La	0.01	99.99	0.01	98.83	0.00	1.15
Ce	0.01	99.99	0.09	99.87	0.03	0.00
Nd	0.00	100.00	0.04	99.90	0.00	0.06
Y	0.02	99.98	0.32	99.65	0.01	0.00
Eu	0.08	99.92	2.67	97.17	0.08	0.00
Cs	98.09	1.91	0.05	0.07	0.00	1.79
Rb	99.42	0.58	0.41	0.17	0.00	0.00
Ba	98.90	0.10	0.06	0.04	0.00	0.00
Sr	97.76	2.24	0.20	0.09	0.00	1.96
Pd	97.01	2.99	0.50	0.33	0.01	2.15
Rh	96.48	3.52	0.57	0.30	0.01	2.64
Fe	0.04	99.96	7.61	0.03	5.75	86.57
Ni	97.54	2.46	1.74	0.38	0.01	0.34
Mo	1.78	98.22	81.64	0.24	0.01	16.33
Zr	0.04	99.96	0.03	0.01	0.00	99.92



또한 저산도 영역에서는 DEHPA 의한 Zr, Mo 및 Fe의 분배계수 (distribution coefficient)가 매우 높기 때문에[14], 99% 이상의 Zr 및 Fe 와 98.2%의 Mo가 유기상으로 공추출 되고 있음을 알 수 있다.

상기 핵종 즉, Zr, Fe, Mo 등은 유기상에서의 농도가 10^{-2}M 이상 존재할 때는 제 3상(third phase) 형성 및 에멀전화(emulsification) 현상을 야기시키는 것으로 발표되고 있으나, [5,12] 본 연구에서는 상기 핵종의 농도가 탈질산(denitration) 과정에 의해서 얻어진 농도를 기준으로 하여 [10,11] 모의 용액을 제조하여 수행한 관계로 인하여 조업 중에 상기 현상이 발생 하지 않았다. 이는 매우 중요한 결과로서 DEHPA 공정에 의한 MA를 분리하기 위해서는 공추출 공정 전에 대부분의 Zr(99% 이상)과, 약 90% 이상의 Mo 및 일부분(약 30%)의 Fe를 공침전(co-precipitation)하여 침전물로서 제거하는 균분리공정의 전처리 단계인 탈질산 공정이 꼭 거쳐야 할 공정임을 재 확인시켜 주는 것이다.

기타 Ba, Sr, Ni, Cs, Rh, Pd 및 Rb 등이 약 1~4% 범위에서 공추출되었으나, 이는 용매추출 공정 전반에 있어서 별 영향을 끼치지 못하는 미미한 수준이다.

Fig.3-2는 정상상태의 조건에서 혼합정치조 MS-1의 수용상 및 유기상에서의 Am, Nd 및 Np의 상대적 농도 분포도(relative concentration profiles)를 나타낸 것으로, Am, RE 및 Np 을 완전히 공추출함에 있어서 약 11단 정도가 소요됨을 알 수 있다

2. 선택적 역추출

Am를 선택적으로 역추출하기 위한 혼합정치조 MS-2 에서는 99% 이상의 Am이 역추출되었으며, Am 생성물에서의 Np은 단지 0.36%(약 15 Bk/ℓ) 정도

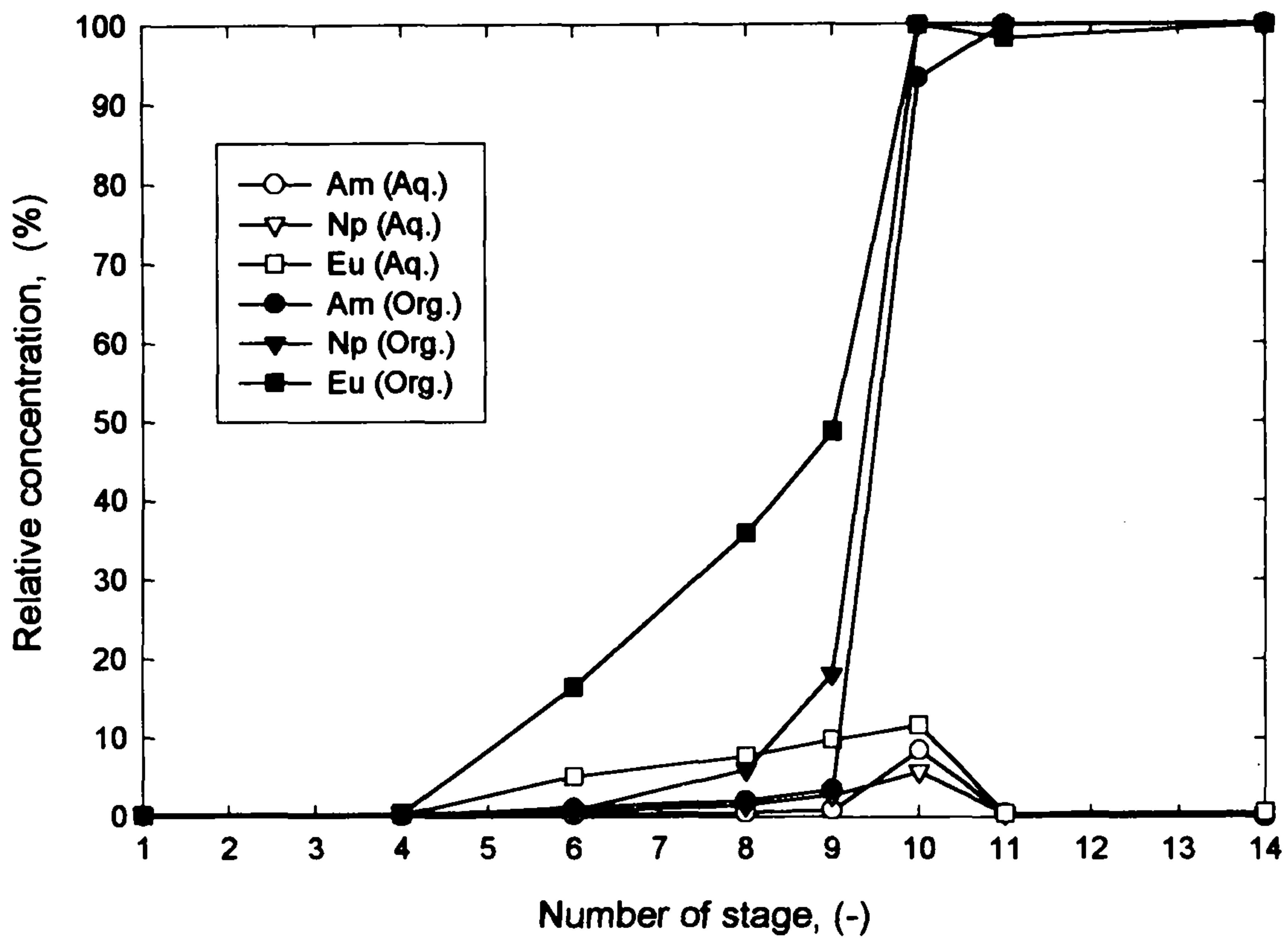


Fig. 3-2 Relative concentration profiles of Am, Np, and Eu in the aqueous and organic stream of MS-1.

였다. 이는 Am과 Np을 각각 개별적으로 상호분리 할 수 있음을 나타내는 것이다.

그리고 이 단계에서 0.01~2.7%의 RE, 7.6%의 Fe, 81.6%의 Mo 및 0.05~1.7%의 Ba, Ni, Sr, Cs, Rh, Pd 및 Rb가 Am과 함께 역추출 되었으며, 특히 Eu의 경우는 약 2.7%가 함께 역추출 되었는데, 이는 다른 RE 원소들에 비해 약 10~100 배 정도의 높은 값이다. 이는 Am과 Eu의 DTPA에 대한 안정도 상수(stability constant) 값의 차이가 크지 않는데 기인한다. 그러므로 Am의 정제도(purification yield)를 향상시켜 주기 위해서는 양이온 교환법 및 침전법 등에 의한 정제과정을 추가로 수행하거나, 공정의 조합 순서를 재조정하여 즉, 2차에 걸친 용매추출 공정을 거치는 등의 공정 개선이 필요함을 알 수 있다.

한편 Mo의 경우, DTPA에 대한 역추출의 거동은 O/A 비, 주입액의 산도 조정 등과 같은 운전조건 변화에 따라 매우 민감하게 작용하는 것으로 알려져 있으나, 상기 역추출의 거동은 회분식계에서 수행한 전 연구[7-9]에서는 전혀 예측하지 못한 결과이다. 이는 아마도 Np의 산화가 상태를 조절하기 위하여 첨가한 H₂O₂에 의해 Mo가 다른 추출성을 가진 화학종(chemical species)으로 변화된데 기인하는 것으로 사료되는데, 이의 대한 정확한 원인 규명의 추가적인 연구가 요구된다.

Fig.3-3은 혼합정치조 MS-2에서 배출되는 수용상에서의 Am, Nd 및 Np의 상대적 농도 분포도를 나타낸 것으로, Am이 함유된 유기상으로 부터 Am을 수용상으로 역추출하기 위해서는 약 6단이 소요됨을 알 수 있다.

혼합정치조 MS-3에서의 RE의 역추출 거동을 보면, 고산도의 질산 용액에서 DEHPA에 대한 RE의 분배계수는 매우 낮으므로[14], 유기상에 존재한 RE를 수용상으로 역추출하는 것은 고산도의 질산용액(약 6M 정도)에 의해 가능하다. 97~99.9%의 RE와 0.14%의 Np이 역추출되었으며, 0.4% 이하의 Np, Ba, Ni, Sr, Cs, Rh, Pd 및 Rb가 같이 역추출되었다. 이의 결과로 부터 RE의 역추출은 별 문제가 없음을 확인할 수 있다.

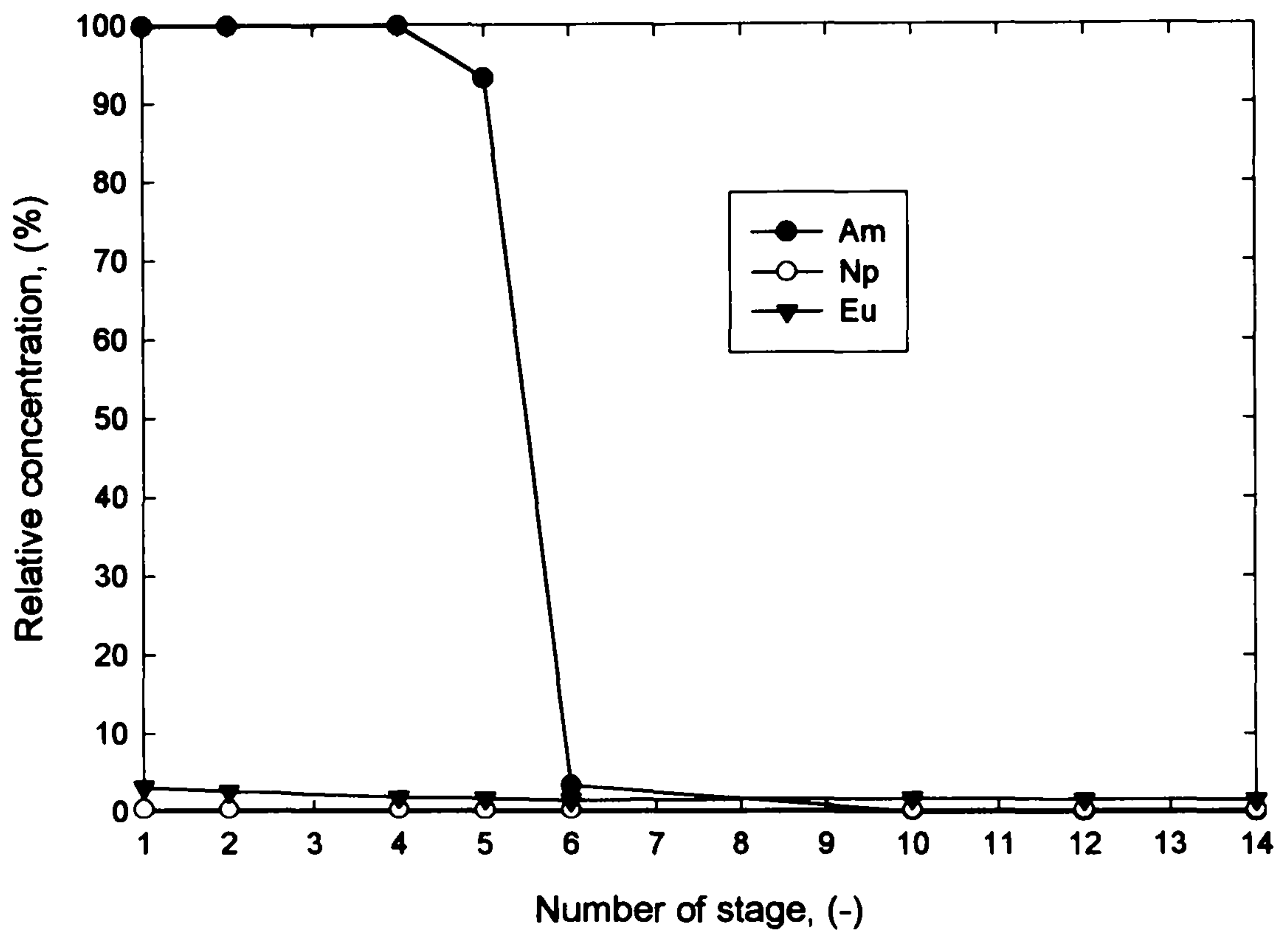


Fig.3-3 Relative concentration profiles of Am, Np, and Eu in the aqueous stream of MS-2.

Fig.3-4 는 혼합정치조 MS-3에서 배출되는 수용상에서의 La, Nd, Y 및 Eu의 상대적 농도 분포도로서, 상기 핵종들의 상대적 농도 분포도가 거의 비슷하게 나타났다. 이는 DEHPA에 대한 RE 원소의 유사한 추출성에 기인하는 것이며, RE의 역추출은 6단 정도에서 완전히 이루어 지고 있음을 확인할 수 있다.

마지막으로 혼합정치조 MS-4 에서의 Np의 역추출 거동을 보면, 98% 이상의 Np이 5.8%의 Fe와 0.08% 이하의 기타 핵분열생성물과 함께 수용상으로 역추출되었다. 이는 H₂O₂의 존재하에서 DEHPA에 의해 추출된 Np의 산화가 상태가 앞에서 언급한 것과 같이 Np(IV)로 환원하여 유기상에 존재하며, Np(IV)는 옥살산에 의해 역추출될 수 있음을 보여주는 것이다. 비록 Fe가 이 단계에서 Np과 함께 역추출 되었으나, Fe는 Np을 용액상태에서 고체상태로 전환시키는 전환공정에서[15], Np으로 부터 쉽게 Fe를 분리할 수 있어 공정 전반에는 별 문제가 없는 것으로 사료된다.

Fig.3-5는 혼합정치조 MS-4에서 배출되는 수용상에서의 Np 및 Fe의 상대적 농도 분포도를 나타낸 것으로, 유기상에 존재하는 Np을 수용상으로 완전히 역추출하기 위해서는 약 6단 정도가 필요함을 알 수 있다.

3. 용매재생

Table 3-3에서 보여 주는 것과 같이 혼합정치조 MS-2, MS-3, MS-4에서 Am, RE 및 Np 등이 수용상으로 역추출된 후에도, 초기 주입용액을 기준으로 하여 볼 때 86.6%의 Fe와 16.3%의 Mo 및 99.9%의 Zr 등이 여전히 유기상에 존재하고 있음을 알 수 있다. 상기 핵종들 중에서 Zr과 Mo는 비록 낮은 역추출 속도(low stripping rate) 등의 문제점은 갖고 있으나, 과산화수소(H₂O₂)의 의해 역추출할 수 있으며[16], Fe는 5%의 (NH₄)₂CO₃ 및 2M manitol의 혼합 용액에 의해 98% 이상이 세정됨을 확인하였다. 그러므로 용매의 재순환(재사용)관점에서 연속적인 향류 운전방식에 의한 용매추출 공정의 하나로써 용매재생 조건을 확립시키는 연구를 향후 수행할 예정이다.

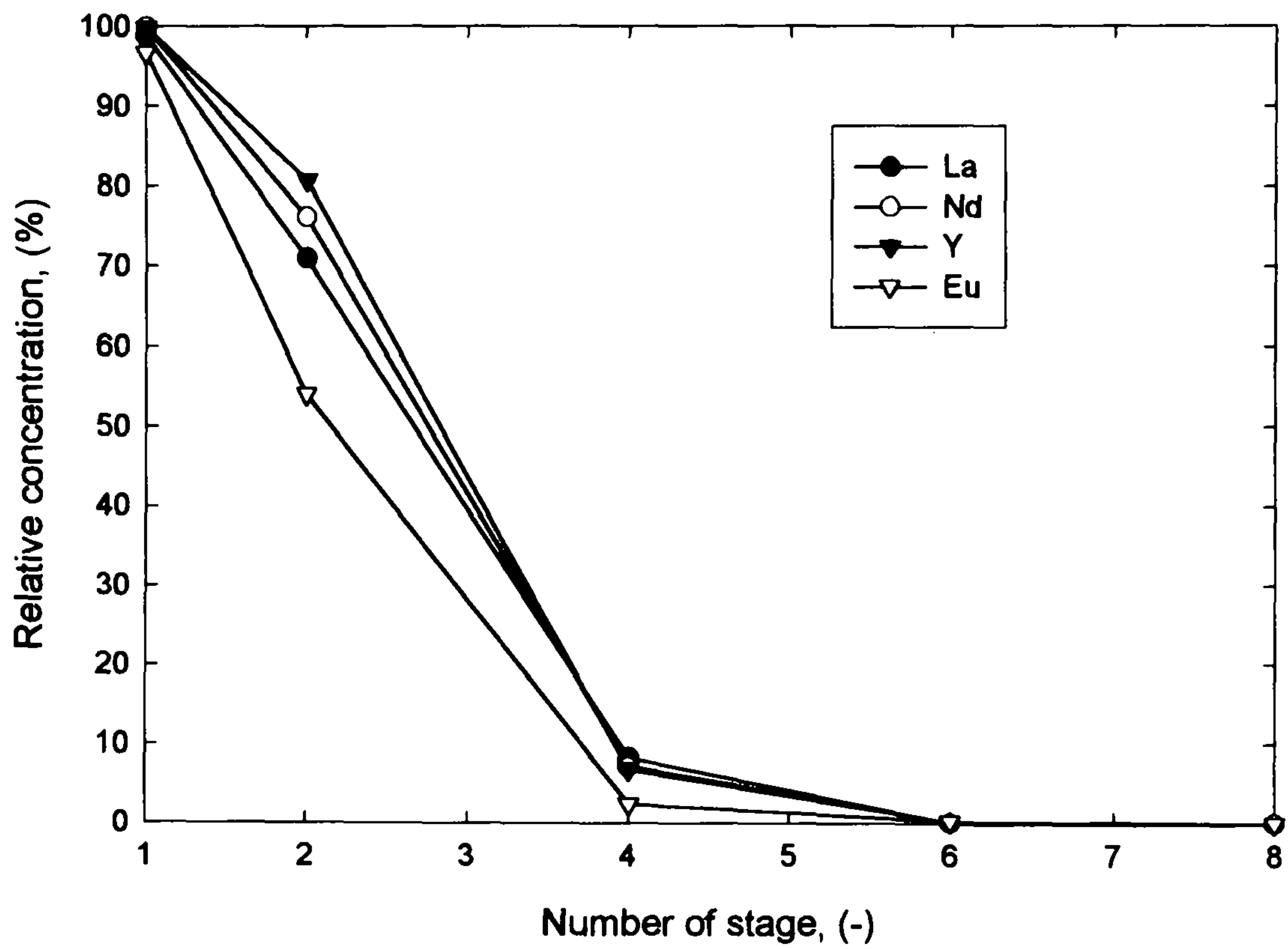


Fig.3-4 Relative concentration profiles of La, Nd, Y, and Eu in the aqueous stream of MS-3.

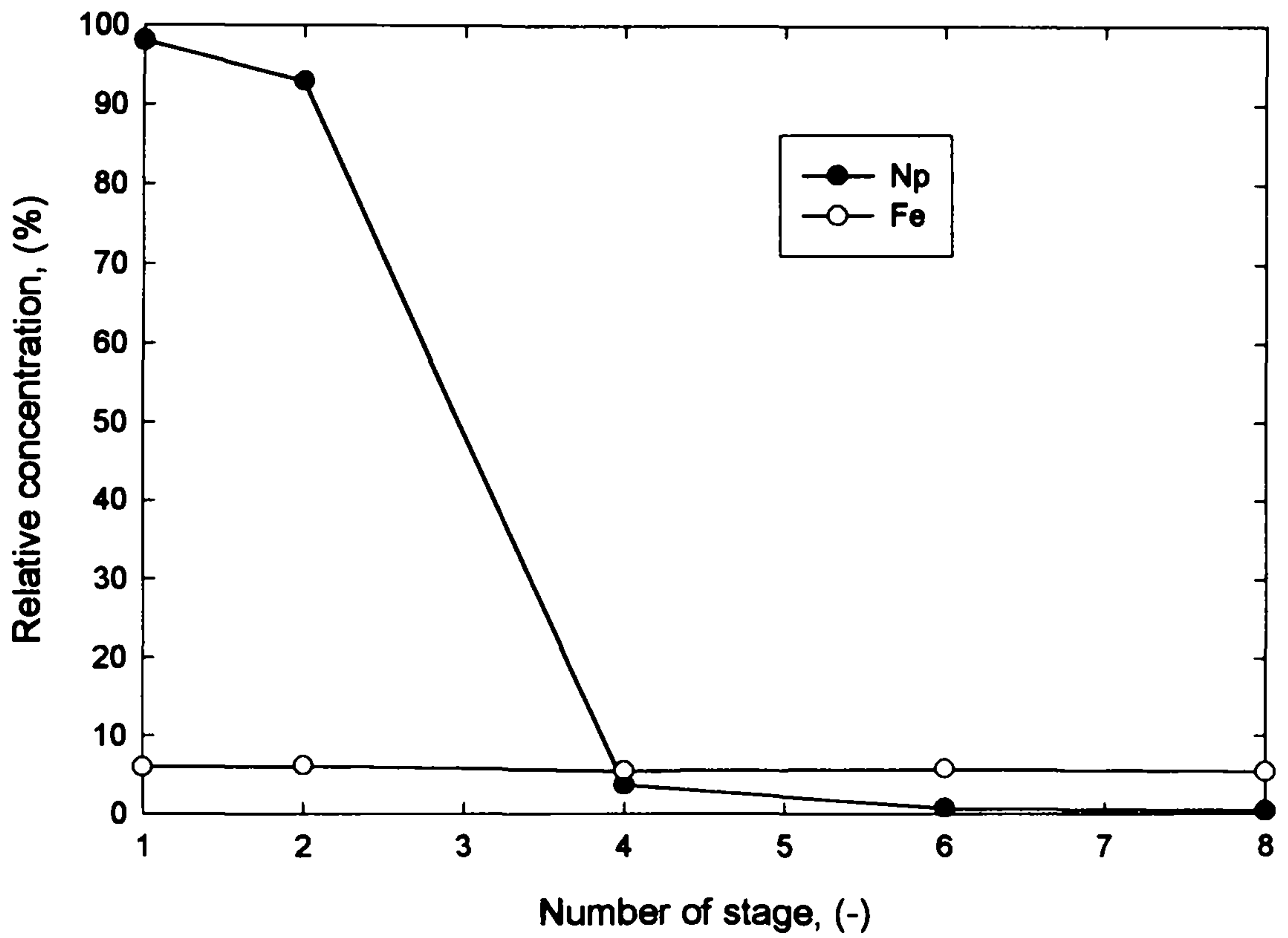


Fig.3-5 Relative concentration profiles of Np and Fe in the aqueous stream of MS-4.

4. 공정흐름도 개선(flowsheet development)

본 연구에서 설정한 MA와 RE의 선택적 분리를 위한 공정 흐름도를 종합적으로 평가하기 위하여 Am, RE, 및 Np에 대한 각 원소의 분리계수를 측정하여 Table 3-4에 나타내었다.

Table 3-4. Separation factors of each element with respect to Am, RE, and Np

Element	MS-2 (Am product)	MS-3 (RE product)	MS-4 (Np product)
Am	1	6.71×10^3	4.30×10^3
Np	3.31×10^2	7.55×10^2	1
La	2.11×10^4	1	4.39×10^4
Ce	1.28×10^3	1	3.43×10^3
Nd	3.31×10^3	1	6.43×10^4
Y	3.73×10^2	1	9.33×10^3
Eu	5.50×10^1	1	1.14×10^3
Cs	2.31×10^3	1.64×10^3	7.64×10^5
Rb	2.90×10^2	6.35×10^2	9.40×10^4
Ba	1.97×10^3	2.92×10^3	4.07×10^5
Sr	6.02×10^2	1.26×10^3	4.68×10^5
Pd	2.36×10^2	3.29×10^2	1.09×10^4
Rh	2.08×10^2	3.64×10^2	1.21×10^4
Fe	1.60×10^1	4.16×10^3	1.70×10^1
Ni	6.80×10^1	2.92×10^2	1.87×10^4
Mo	1.10×10^0	4.65×10^2	1.07×10^4
Zr	3.99×10^3	9.17×10^3	2.94×10^4

MA를 소멸처리시키기 위한 여러 가지 방법 중에서 FBR(faster breeder reactor)이나, ABR(actinide burning reactor) 등과 같은 원자로를 이용하는 경우, 균분리 시 요구되는 MA의 정제도는 거의 99% 이상으로 이는 MA의 생성물 관점에서 RE 및 FP의 분리계수가 100 이상이 되어야 함을 의미한다. [17,18] 상기 기준에 의거하면, 비록 Np의 생성물에서 약간의 Fe이 함유되어 있기는 하지만, RE 및 Np의 선택적 역추출 단계는 별 문제가 없을 것으로 판단된다. 그러나 Table 3-4 에서 보는 바와 같이 Am의 생성물에서는 Eu, Fe, Ni 및 Mo가 주요한 문제 핵종으로 존재하고 있다. 그러므로 분리계수 측면에서 Am의 정제도를 향상 시키기 위해서는 이온크로마토그래피법(양이온 교환)이나, 침전법 및 2차 연속 용매추출법과 같은 부수적인 정제 공정이 필요함을 알 수 있다.

그런고로 본 연구에서는 Fig.3-6과 같이 선택적 역추출 공정의 조합 순서를 변경하여 즉, 주 공정의 흐름으로 부터 DTPA에 의한 Am의 선택적 역추출 단계를 분리하여, 2번에 걸쳐 용매추출 과정을 연속적으로 거치는 보다 향상된 용매추출 공정을 제시하였다. 이 공정은 상기에서 언급한 문제 핵종 중의 하나인 Eu를 2차에 걸친 용매추출 공정에서 다시 한번 제거할 수 있으므로, 그리고 6M의 질산용액에 의한 역추출 단계에서 Am 및 RE는 수용상으로 함께 역추출 되지만 Fe, Mo, 및 Ni과 같은 문제 핵종은 유기상에 여전히 존재하기 때문에, Am의 정제도를 기 설정된 공정보다 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 6M의 질산용액에 의한 역추출 단계에서 수용상으로 함께 역추출되는 Am 및 RE를 DEHPA에 추출하기 위해서는 0.2M 이하 질산용액으로의 산도 조정이 요구되는데, 이는 순수 3가의 Am 및 RE 만이 존재하였을 때는 별문제가 없으나, 기타 다른 핵종들이 함유되어 있을 때는 침전 현상을 야기시키며, 산도조정을 위한 공정의 추가로 인해 폐액의 발생량이 증가되므로, 이의 최적화가 요구된다. 상기 설명은 Table 3-3 에서 보여진 RE 생성물의 결과에 의해서도 예측될 수 있다.

그러므로 제안된 공정의 타당성을 입증하기 위해서는 실제 엔지니어링

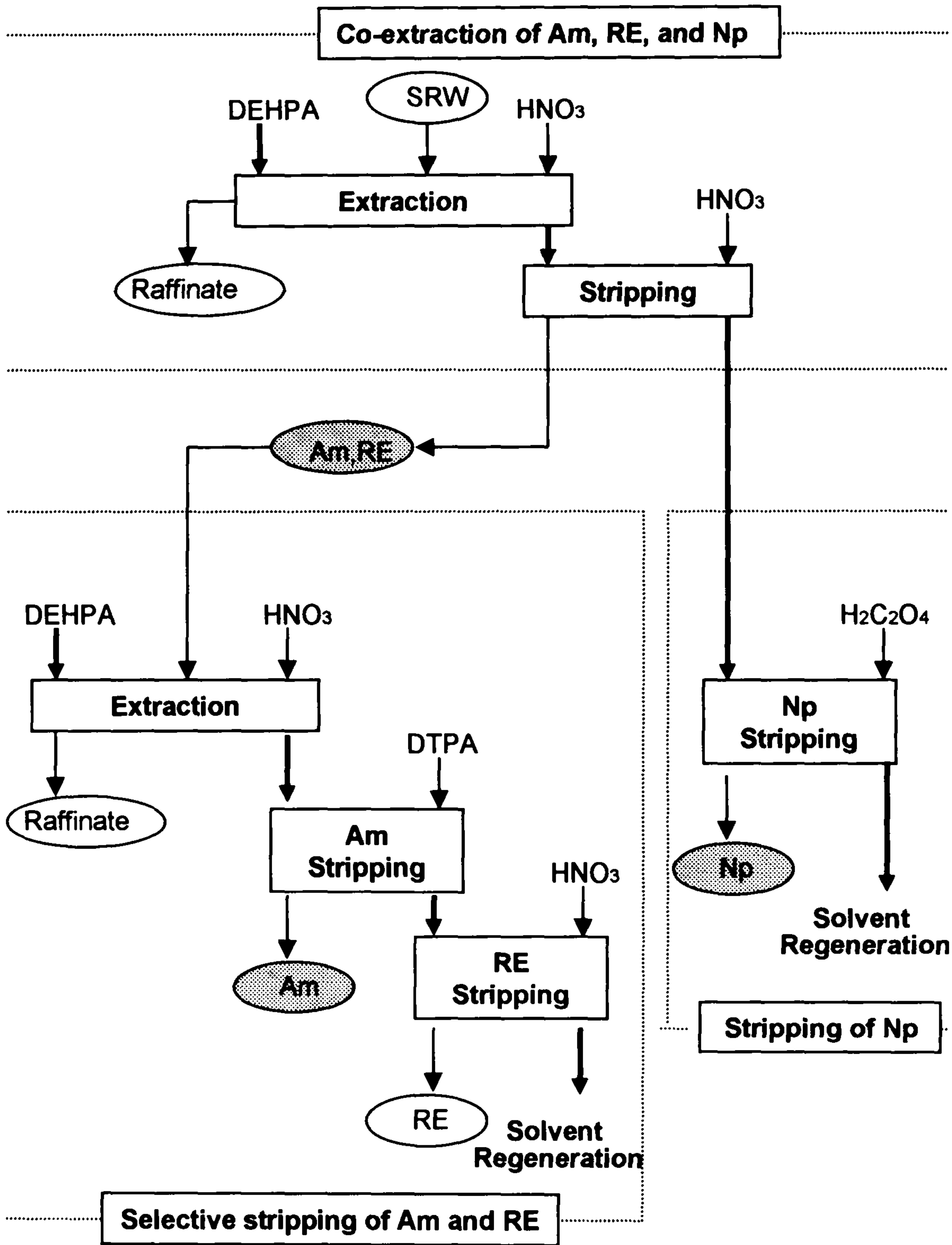


Fig.3-6 An advanced flowsheet for the selective separation of Am, RE, and Np suggested in this study (— : Aq. flow - - - : Org. flow)

관점에서의 추가적인 연구가 요구된다.

이외에도 본 연구에서는 수행되지 않았지만, 방사화(radiolysis)에 의한 DEHPA의 주요 방사화 물질인 MEHPA(mono (2-ethylhexyl) phosphoric acid)의 영향이 실제 용매추출 공정을 설정하기 위한 중요한 요인 중에 하나이므로, 용매의 방사화 분해 및 유기 폐액의 발생량을 최대한 감소시키기 위한 용매의 방사화 영향 및 이의 재순환을 위한 용매재생 공정에 대한 연구가 지속적으로 수행되어야 한다.

이와 병행해서 DEHPA 추출제가 갖고 있는 최대의 약점 즉, 낮은 질산농도 영역($0.2M HNO_3$ 이하)에서 취급해야 된다는 점을 극복할 수 있는, 다시 말해 높은 질산농도($0.5M HNO_3$ 이상)에서도 취급할 수 있는 공정의 개발 및 개선에 대한 연구가 필요하며, 이는 군분리 공정의 전처리 공정인 탈질공정의 부담을 대폭 줄여줄 수 있다. 이에 대한 대안의 하나로서 현재 금속함유 유기인산 추출제(metal-DEHPA 형태)에 의한 추출 및 역추출의 연구가 본 과제에서 수행되고 있다.

제 4 절 결 언

DEHPA 용매추출 및 연속적인 선택적 역추출에 의해 방사성 모의 폐액으로 부터 Am 및 Np와 같은 MA를 효과적으로 분리 회수할 수 있었다. 부수적으로 기타 FP 원소로 부터 Am, RE 및 Np를 독립적으로 개별분리할 수 있었다. Am 및 Np의 회수율은 각각 99.8% 및 98.2% 정도 였으나, Am 및 Np 생성물에서는 주입용액을 기준으로 하여 볼 때 각각 7.6%의 Fe 및 81.6%의 Mo와 5.8%의 Fe이 불순물로서 여전히 존재하고 있다. 한편 RE 생성물에서는 97~99.9%의 RE가 제거되었다.

상기의 결과에 의거 본 연구에서는 Am의 정제도를 향상시키기 위한 새로운 분리 공정을 제시하였으며, 제안된 공정의 타당성을 입증하기 위해서는 추후 실제 엔지니어링 관점에서의 추가적인 연구가 필요하다.

참고 문헌

1. P. W. Cains, J. A. C. Marples, and D. Walmsley, "A review of alternative waste forms and processes for future solidification of HLLW waste", AERE/R 1130(1986).
2. R. P. Bush and A. L. Mills, "Some implication of the partitioning of actinides from HLLW", RECOD '94, London, U.K., (1994).
3. C. Song, J. P. Glatz, X. He, H. Bokelund and L. Koch, "Actinide partitioning by means of the TRPO process", RECOD '94, London, U.K., (1994).
4. C. Madic, P. Blanc, L. Berthon, et al., "Actinide partitioning from HLLW using the DIAMEX process", RECOD '94, London, U.K., (1994).
5. B. Weaver, TALSPEK process, ORNL-3559(1964).
6. Y. Morita, and M. Kubota, "The Recovery of Np", JAERI-M 84-043 (1984).
7. E. H. Lee, H. B. Yang, J. K. Lim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., 6(4), 529(1995).
8. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo, and H. S. Park, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., 7(1), 153(1996).
9. E. H. Lee, H. B. Yang, K. W. Kim, J. K. Lim, and J. H. Yoo, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., 7(4), 707(1996).
10. E. H. Lee, D. S. Hwang, K. W. Kim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., 6(3), 404(1995).
11. E. H. Lee, D. S. Hwang, K. W. Kim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., 6(5), 882(1995).
12. J. C. Posey, "Process of the recovery of Cm-242 from nuclear waste", ORNL-6787(1980).

13. W. W. Schulz, "DEHPA extraction recovery of Np and Pu from PUREX acid sludge solution" BNWL-583(1968).
14. I. Svantesson, I. Hagstrom, G. Persson, and J. O. Liljenzin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1037(1980).
15. Y. Morita, T. Fujiwara, K. Shirahashi, "DIDPA as an extractant for transmutation elements", *Global 1995, Versailles, France*, 2, 1163 (1995).
16. W. L. Cheng, C. C. Lee, C. C. Chen, and G. Ting, *Radiochimica Acta.*, 47, 69(1989).
17. C. Apostolidis, J. P. Glatz, R. Molinet, et al., "Recovery of MA from irradiated SUPERFACT fuels", *Global 1995, Versailles, France*, 2, 1027 (1995).
18. A. Facchin, A. Moccia, R. Nannicini, et al., "Evaluation of a process flowsheet for long-lived radionuclide partitioning", *Global 1995, Versailles, France*, 2, 1032(1995).

제 4 장 Zr 염 DEHPA에 의한 MA/RE 상호분리

제 1 절 서 언

고준위 방사성 폐기물에 함유되어 있는 MA(minor actinide) 및 RE (rare earth)원소들은 그 자체의 화학적 독성뿐만 아니라 대부분 반감기가 길어 장기간 방사선을 방출하므로 인간의 생존 영역인 자연 생태계로부터 영원히 격리되어야 한다. 따라서 오늘날 원자력산업에서는 방사성폐기물을 과학적으로 안전하게 처리 및 관리하는 문제와 더 나아가서는 재활용하는 방법에 대한 연구의 중요성이 날로 증대되고 있으며, 이의 대표적인 연구로 균분리/소멸처리 연구가 미국, 일본, 구주 등 원자력 선진국을 중심으로 활발히 수행되고 있다.

이중 균분리 기술은 고준위 방사성 액체폐기물 중에 함유되어 있는 다양한 방사성핵종들을 화학적 특성이 유사한 원소별로 묶어 분리하는 것으로, 이온교환법, 침전법, 용매추출법 등 여러 가지 화학적인 분리 방법이 제시되고 있으나, 대부분이 용매추출법을 근간으로 수행되고 있는 실정이다. 본 연구팀에서도 여러 가지 특성의 추출제 중에서 유기인산 계열의 추출제인 DEHPA(di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)를 중심으로 CMPO(octyl phenyl-N, N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide), DIDPA (diisodecyl phosphoric acid)를 사용하여 균분리 연구를 수행한 바 있다[1,2]. DEHPA가 MA와 RE 원소를 상호분리하는데 적합한 추출제이나 산농도가 낮을수록 추출이 잘되는 특성을 가진 산성 추출제로서 Am과 Eu을 추출할 경우, 질산 매질의 농도를 0.1M까지 탈질해야 하는 문제가 있다[2]. 그리고 CMPO와 DIDPA는 각각 MA와 RE원소의 상호분리계수가 매우 낮아 DEHPA에 비해 10배 이상 낮은 단점이 있다.

그러므로 최근에는 이런 문제점을 개선할 수 있는 가능성을 가진 추출제로 금속이온이 함침된 유기인산 추출제가 주목받고 있다. 이는 Weaver[3]

가 처음으로 유기인산 추출제에 다가 원소인 Zr, Hf이 존재할 때 알카리 토금속원소(Sr), MA 및 RE 원소들에 대한 분배계수가 뚜렷이 증가하는 현상을 발견한 후, 최근에는 균분리 용매추출 공정에 이의 적용 가능성에 대한 연구[3~8]가 진행되고 있다 [Table 4-1].

용매추출 공정에서 원소들 간의 상호 영향은 한 원소가 다른 원소의 추출을 억제하거나 또는 어떤 특성 원소에 대해서 추출력을 상승시키는 효과를 나타낸다. 이런 현상은 유기상에서 유기인산 추출제와 형성한 착물의 용해도가 Zr 또는 Hf의 유기인산 착물의 용해도보다 더 작으면 Zr, Hf의 유기인산 추출제의 화합물이 유기인산 추출제 자체보다 더 강력한 추출제로 간주되고 있다. 실제로 Sc는 유기상의 Zr을 치환하지만 Eu의 경우는 Zr을 치환하지 못한다.

특히 Zr이 함침된 유기인산 추출제는 질산용액에 존재하는 알카리토금속 원소, MA 및 RE 원소에 대한 가장 선택적인 추출제로 잘 알려져 있으며 또한 수력학적 성질, 내방사선 및 질산에 대한 높은 화학적 안전성을 유지하는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 낮은 질산농도에서 사용되어야 한다는 DEHPA가 갖고 있는 최대의 약점을 극복하기 위하여, 지금까지 연구해온 DEHPA에 황산매질의 Zr 염을 추출하여 만든 추출제 즉, Zr염 DEHPA(Zr salt of DEHPA : 이후 Zr-DEHPA로 기술)를 사용하여 Am과 Eu의 상호분리를 위한 공추출 및 선택적 역추출에 대한 화학적 특성을 규명하고자 한다.

제 2 절 실험

1. 시약

DEHPA와 n-dodecane은 Merck 제품, zirconium sulphate와 DTPA(diethylene triamine pentaacetic acid)는 Aldrich 제품, 그리고 질산 및 젖산(lactic acid)는 Showa 시약, CMPO는 ELF Atomic North America 시약을 사

Table 4-1. Effect of Zr on extraction of various elements by 2EHPPA*

Cation	2EHPPA Zr conc.		Diluent	Acid	E_a^0		Enhancement factor.EF
	conc., M	g/l			No Zr	With Zr	
Cs(I)	0.5	5	n-octane	0.01 N HNO ₃	0.0047	0.0010	—
Ag(I)	0.5	5	n-octane	0.1 N HNO ₃	0.045	0.18	4
Tl(I)	0.5	5	n-octane	0.1 N HNO ₃	0.016	0.042	2.6
Be(II)	0.5	5	n-octane	0.1 N HNO ₃	5.7	5.0	—
	0.5	5	n-octane	1.0 N HNO ₃	0.087	0.044	—
Ca(II)	0.5	5	kerosene	0.01 N HNO ₃	178	1380	8
	0.5	3	kerosene	1.0 N HNO ₃	0.022	250	1.1x10 ⁴
Zn(II)	0.5	5	n-octane	0.1 N HNO ₃	5.1	6.1	1.2
	0.5	5	n-octane	1.0 N HNO ₃	0.046	0.081	1.7
Co(II)	0.5	5	n-octane	0.1 N HNO ₃	0.0022	0.45	200
Sr(II)	0.5	3	kerosene	1.0 N HCl	0.0002	0.39	2x10 ³
	0.5	5	n-octane	0.01 N HNO ₃	2.0	480	240
	0.5	5	n-octane	0.1 N HNO ₃	0.020	125	6x10 ³
Ba(II)	0.5	5	n-octane	0.1 N HNO ₃	0.0039	0.31	80
Sc(III)	0.5	5	n-octane	1.0 N HNO ₃	400	300	—
	0.5	5	n-octane	5.0 N HNO ₃	1400	800	—
Y(III)	0.5	5	n-octane	5.0 N HCl	9.0	10.2	1.1
	0.5	5	n-octane	5.0 N HNO ₃	4.2	26	6
Ce(III)	0.5	5	n-octane	1.0 N HNO ₃	1.3	800	600
	0.5	5	n-octane	2.0 N HNO ₃	0.092	23	250
Eu(III)	0.5	5	n-octane	1.0 N HNO ₃	19	980	52
	0.5	5	n-octane	2.0 N HNO ₃	0.57	42	74
	0.5	5	n-octane	2.0 N HCl	2.0	92	46
Am(III)	0.5	5	n-octane	1.0 N HNO ₃	1.2	520	440
	0.5	5	n-octane	2.0 N HNO ₃	0.091	20	200
Pu(III)	0.4	5	DEB	6.0 N HCl	0.0015	0.09	60
Fe(III)	0.5	5	n-octane	5.0 N HCl	7.8	153	20
	0.5	5	n-octane	5.0 N HNO ₃	1800	1000	—
Pu(IV)	0.25	1	DEB	1.0 N HCl	14	29	2

* 2EHPPA : 2-ethylhexyl phenyl phosphonic acid

용하였다. 그리고 동위원소 Am-241과 Eu-152는 미국의 IPL(Isotope Product Laboratories)사 제품, Np-237는 영국의 AEA technology사 제품을 구입하여 이용하였다. 사용된 모든 시약은 특급 시약으로 특별한 정제 과정을 거치지 않고 사용하였다.

2. 실험기기 및 농도분석

추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기(dry air bath shaker, 국제과학, 모델; 36-sin-100)를 사용하였다. 방사성 동위원소 Am-241, Eu-152 및 Np-237의 농도는 액체섬광계수기(Packard model 2500TR/AB)로 방사선 세기를 측정하여 분석하였다. 그리고 Zr, Fe, Y, Mo 및 Nd의 농도분석은 유도쌍결합 플라즈마 분광기(Jobinyvon model JY 38 plus), Cs 및 Sr의 농도분석은 원자흡광분석기(Varian model B470)로, I.R 스펙트럼은 적외선분광기(Beckman model IR-4200), 용액의 pH는 pH 측정기(Orion model 940)으로 각각 측정하였다. Crud의 분석은 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JEOL model JXA-8600), XRD(Rigaku Co.) TGA-DTA 분석기(TA instrument model, SDT 2960) 및 라만 분광기(Spex, model 1403)를 사용하였다.

3. Zr-DEHPA 용매 제조

1M의 DEHPA/dodecan 용매과 1M의 황산용액에 Zr의 농도가 0.167M이 되는 시약을 제조한 다음, 이들 두 시약의 부피비가 1:1 이 되도록 분액깔대기에 취한 후, 진탕기에서 진탕하여, Zr이 유기상으로 추출되어 평형이 이루어질 때까지 추출한 다음 방치하여 유기상과 수용상을 각각 분리한다. 분리된 유기상을 0.5M의 질산용액으로 2회 연속 세척한 다음, 상분리 여과지(watman, IPS)로 잔유 수분을 여과하여 제거한 후 이를 추출제(Zr-DEHPA)로 사용하였다. 그리고 Zr-DEHPA의 제조 수득율(yield)은 Zr을 추출한 1M의 황산용액과 0.5M의 질산 세척용액 내의 함유되어 있는 Zr의 농도를 분석하여 계산하였다. Zr-1M DEHPA/dodecane 에 대한 특성분석으로 I.R 스펙

트럼을 측정하고, 화학적 안전성 시험으로 1M~2M의 질산용액에서 Zr-DEHPA 내의 Zr 염 분해상태를 측정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. Zr-DEHPA의 특성 및 안정성

가. 특성

Zr-DEHPA 제조시 사용한 1M H₂SO₄ 및 0.5M HNO₃ 수용상 내의 Zr 농도를 분석하여, DEHPA에 추출된 Zr 농도를 계산한 결과 [Zr]:[HDEHP]= 1: 7.8 일 때, Zr농도가 0.1458M (Zr=13.3g/l)이 함유된 Zr-1M DEHPA/dodecane이 만들어졌다.

Fig.4-1 및 Table 4-2는 Zr-DEHPA 용매를 적외선분광기 및 라만 분광기로 분석한 결과로서, 우선 적외선 스펙트럼을 보면 DEHPA/dodecane의 1230 cm⁻¹에서 나타나는 P→O 흡수띠가 Zr을 추출한 DEHPA/dodecane의 스펙트럼에서는 더 낮은 주파수로 전이(shift)가 되어 DEHPA/dodecane의 P→O와 Zr이 결합되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과는 다음과 같은 Sato의 결과[10] 즉, 20°C 에서 1M DEHPA로 1M 황산용액의 0.167M Zr sulphate을 추출한 유기상의 I.R. 스펙트럼은 1230cm⁻¹에서 P→O 신축결합, 2680과 2350 cm⁻¹에서 이량체(dimer)의 수소결합에 의한 OH 굽힘결합, 1030cm⁻¹에서 [P-O]-C 신축결합이 나타나는 것과 유사하다. 이외의 Sato 결과를 보면 Zr sulphate의 용액으로부터 추출한 스펙트럼에서 OH 신축결합과 굽힘결합은 1200~1175, 1145와 1095~1080cm⁻¹에서 나타나며 그 세기는 보다 약화된다 1145와 1200~1175cm⁻¹의 결합은 유기상에 함유된 Zr 농도가 증가할 수록 그 세기가 계속하여 증가하고 있다. 1095~1085 cm⁻¹의 결합은 POO⁻ 대칭 진동으로 볼 수 있으며, 1145cm⁻¹에서 흡수는 Zr 이온에 이중으로 배위하는 X⁻기의 POO⁻의 비대칭 진동에 의한 것으로 보여진다. 그리고 1200~1175cm⁻¹

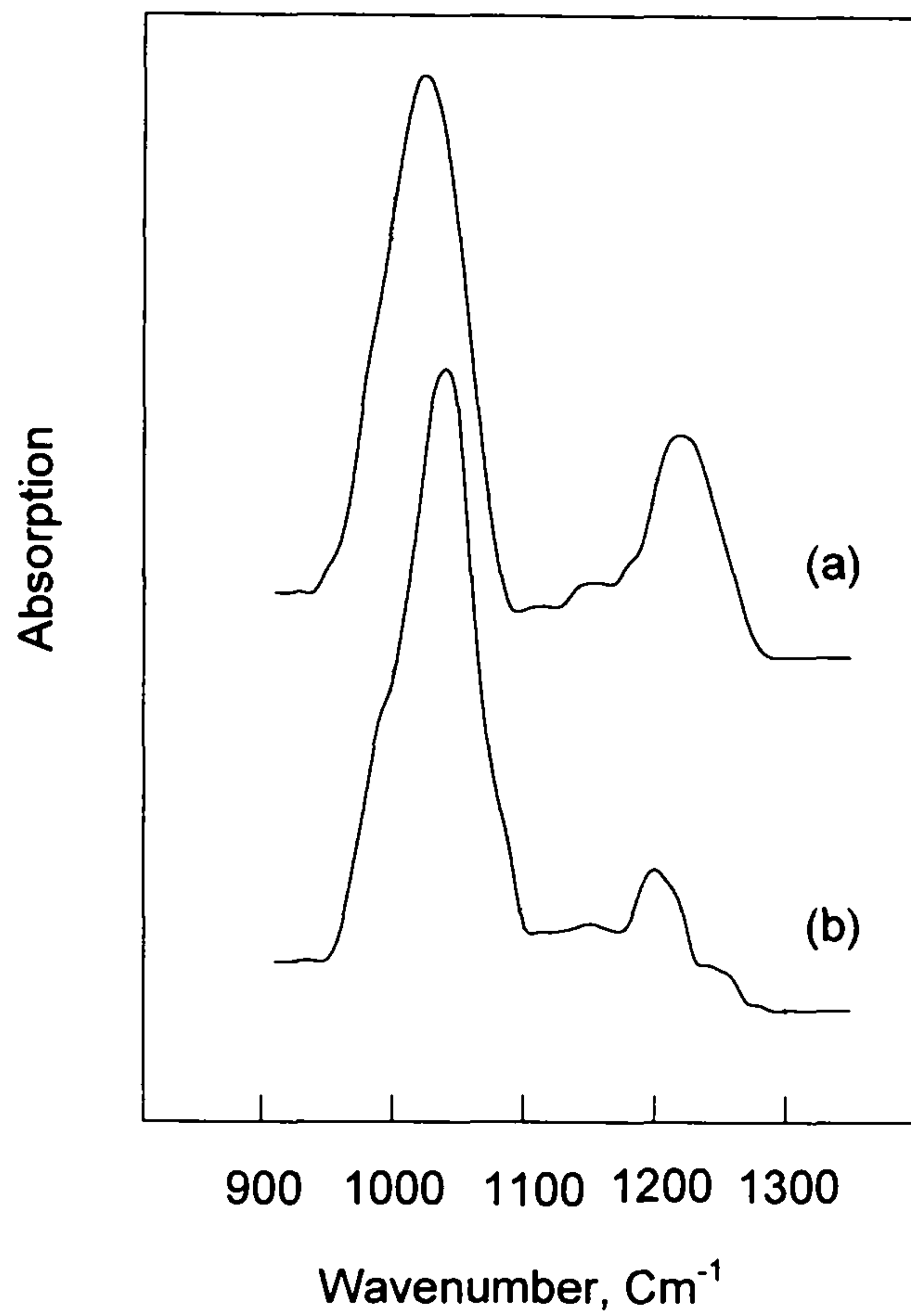


Fig. 4-1 Infrared spectra of 1M DEHPA/dodecane (a) and Zr-1M DEHPA/dodecane (b)

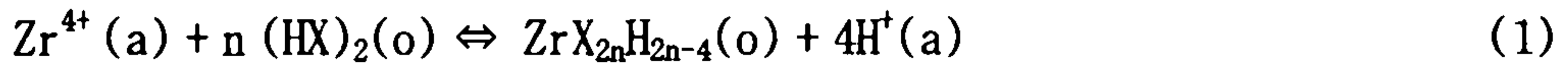
Table 4-2 I.R. and raman Spectra data for DEHPA and metal salts of DEHPA

1	2	3	4	5 ^[12]	6	7[9]	8[9]
DEHPA (raman)	Zr-DEHPA (raman)	Zr-DEHPA (raman)	Eu,Zr-DEHPA (raman)	[ZrO _{0.5} (NO ₃)(DEHPA) ₂] _n (I. R)	Zr-DEHPA (I. R)	DEHPA (I. R)	assignments
				710 780		720 780	P-O stretching
842 869 891	845 869 892	840 870 891	845 869 892	810 895		885	CH ₃ wagging
962(vw)	963	956	960				
1035 1063 1089		1029 1063 1080 1100	1032 1062 1079	1060 1090	1050	1040	P-O stretching (anti sym.)
1133 1161	1131 1151	1130 1159	1132 1150	1120	1100	1115	C-O stretching
		1275	1284	1230	1150	1225	C-C-C anti sym. stretching
1302	1298	1302	1302	1270	1205 1250		P-O stretching
				1386	1377	1385	
1439 1445 1450	1442-1462	1437 1445 1452 1457	1439 1449	1462	1460	1470	CH ₃ sym. deformation
				1553			O-H deformation
2730	2730	2730	2730			1680	
				2877		2280	
2854 2875 2894 2936 2963	2857 2876 2902 2936 2960	2854 2876 2934 2962	2854 2875 2897 2937 2960	2934	2872 2924	2550-2750 2870 2890 2965	O-H deformation
							methyl, methylene C-H stretching

1. DEHPA : Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid solvent
2. Zr-DEHPA : Zr salt of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid solvent
3. Zr-DEHPA : crud type of Zr salt of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid solvent
4. Eu,Zr-DEHPA : Eu extracted solvent of Zr salt of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid
5. [ZrO_{0.5}(NO₃)(DEHPA)₂]_n : D.F.Peppard and J.R.Ferraro, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 275, (1959) [9]

은 킬레이트된 HX_2^- 의 $P \rightarrow O \cdots Zr$ 결합이다. I.R. 스펙트럼을 보면 Zr의 DEHPA에 의한 추출은 양이온 교환에 의한 $P \rightarrow O \cdots Zr$ 결합으로 보고 있다.

황산에서 Zr-DEHPA의 제조는 기존에 발표된 자료를 근거[5,11]로 하였으며, 이를 고찰하여 보면 다음과 같다. 우선 Zr 추출에 미치는 황산농도의 영향은 황산매질에서 Zr(IV)을 DEHPA로 추출할 때 황산농도가 증가할수록 Zr(IV)의 분배계수는 급격히 감소한다. 또한 Zr 염의 수용액에서 Zr은 ZrO^{2+} 이온으로 존재한다고 생각하였으나, ZrO^{2+} 이온이 용액 중에 존재한다는 증거가 미약하고, 비록 fresh한 Zr sulphate 용액에서 느린 속도의 가수분해에 의해 3가 이온도 존재하지만 산 용액에서는 주로 Zr^{4+} 이온이 존재한다고 보고되고 있다. 이상의 문헌 결과로부터 황산용액에서 이온교환 반응으로 Zr^{4+} 을 DEHPA로 추출한다고 하면 다음과 같다.



X : $(C_8H_{18}O)_2PO_2^{2-}$, $(HX)_2$ = dimeric solvent,

(a) : 수용상, (o) : 유기상

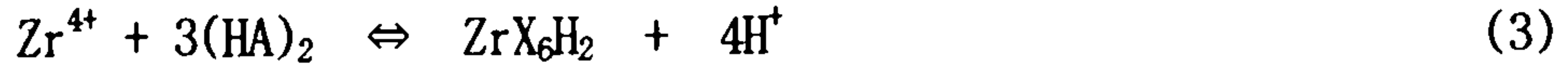
$$\log Ea^0 = \log K + n \log (C_s - 2n C_{Zr}) - 4 \log C_H \quad (2)$$

Ea^0 : 분배계수, K : 평형상수, C_s : 총 DEHPA 농도,

C_{Zr} : 유기상의 Zr 농도, C_H : 수용상의 산도

황산매질에서 Zr(IV)을 DEHPA로 추출할 때 $\log Ea^0$ 대 $\log C_H$ 의 기울기는 DEHPA의 농도와 수용상의 Zr 농도에 따라 변하지만 -4 값에 근접한다. 그리고 유기상에서 산도의 감소 원인은 Zr 추출에 의한 것이며, Zr의 추출에 대한 유기상의 Zr 농도를 보면 Zr 추출은 기울기가 4인 유기상의 Zr 농도의 직선 함수이다. 이는 유기상의 산도변화가 교환반응에 의해 방출된 수소이온에 해당된다는 것을 의미한다. 0.0035M에서 Zr sulphate 용액의 추출에서 일정한 황산농도일 때, $\log Ea^0$ 대 $\log (C_s - 2nC_{Zr})/C_H$ 를 도시할 때 0.25M

~4M 황산에서 식(2)는 n=3을 만족한다. 따라서 이러한 조건하에서 추출을 평형으로 표시하면 다음과 같다.



동일한 추출용매로 새로운 Zr 수용액을 연속적으로 Zr을 추출하여 얻은 Zr이 포화된 유기상의 Zr 착물의 겉보기 분자량을 측정한 결과는 1350으로 ZrX_4 의 이론적인 분자량인 1379에 해당된다. 이러한 사실로부터 DEHPA가 과량으로 존재할 때 monomeric species가 존재한다 하더라도 유기상의 Zr 농도가 증가하면 Zr-DEHPA 중합 착물이 형성된다고 판단된다.

황산용액으로부터 Zr(IV) 추출 평형식을 표현하면, 다음과 같고



DEHPA 추출에 의해 형성된 착물에서 Zr(단량체)의 배위수는 8이라고 볼 수 있으며 두 개의 HX_2^- 기와 두 X^- 기에 이중 배위되어 중합결합의 중합착물을 만든다. Sodium sulphate 존재하에서 Zr(IV) 추출은 0.0035M H_2SO_4 와 Na_2SO_4 용액에서 0.03M DEHPA 추출은 분배계수에 대한 sulphate 이온농도의 영향이 크게 나타나지 않지만 수소이온 농도가 증가함에 따라 감소한다.

이 결과로부터 sulphate 이온은 비추출성이며, 이런 현상은 유기상에 추출된 Zr의 I.R. 스펙트럼에서 sulphate기에 의한 흡수결합이 나타나지 않는 결과와 유기상에 존재하는 sulphate 농도를 분석한 결과로도 확인할 수 있다. 그리고 20~50°C에서 1M DEHPA로 0.0035M Zr sulphate가 함유된 0.25M 황산용액을 대상으로 Zr의 추출 분배계수를 측정한 결과 온도가 증가할수록 분배계수는 감소하였다. 이러한 온도영향은 U(VI), Th(IV)와는 유사하고, V(V)와는 반대이다. 식(3)에서 반응열(enthalpy)변화는 황산농도에 의해 좌우되며, 엔트로피의 변화는 킬레이션 추출반응에 의해 증가되고 있다고 발표되어 있다.

나. Zr-DEHPA의 안정성

(1) 질산영향

Zr-DEHPA의 질산에 대한 안정성을 고찰하기 위하여, Zr(Zr 농도: 13,300 $\mu\text{g}/\text{ml}$)-1M DEHPA/dodecane의 용매추출제를 0.1M, 0.5M, 1M 및 1.5M HNO_3 와 1:1의 부피비로 혼합하여 진탕한 후 수용상의 잔존하는 Zr의 농도를 측정하여 본 결과 모두 0.01ppm 미만이었다. 그러므로 Zr-1M DEHPA/dodecane 추출제가 질산농도 2M 범위에서는 매우 안정한 결합을 유지하고 있음을 알 수 있다.

(2) 치환반응 영향

Zr-DEHPA를 추출제로 사용할 경우 공존하는 다른 금속이온이 Zr과 치환반응에 의해 Zr 대신에 다른 금속이온으로 치환될 수 있다. 본 실험에서는 치환반응이 일어날 가능성이 있는 원소로 Y을 선정한 다음 Zr과 Y의 치환반응이 일어나는지 여부를 조사하기 위해서 Zr(농도: 13,300 $\mu\text{g}/\text{ml}$)-1M DEHPA 을 0.5M HNO_3 에서 0.0114M의 Y을 추출하였으며, 이때의 실험조건과 추출 후 수용상의 Zr과 Y의 농도 분석 결과를 Table 4-3에 나타내었다.

Table 4-3 Variation of Zr and Y concentrations in the aqueous phase after extraction with Zr-1M DEHPA/dodecane

	Volume ratio (Org.: Aq.)	Temp.	[HNO_3]	Zr ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Y ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
Feed solution				13,300	1,015
Exp # 1	1 : 1	25°C	0.5M	0.12	0.14
Exp # 2	1 : 2	"	"	0.05	2.6
Exp # 3	1 : 3	"	"	0.04	4.9
Exp # 4	1 : 4	"	"	0.03	8.9
Exp # 5	1 : 5	"	"	0.04	13

Table 4-3의 실험결과를 보면 Zr 농도는 0.01ppm 미만이고 Zr-1M DEHPA에 대한 Y의 비가 증가될 수록 Zr 농도는 일정하고 Y의 농도는 약간 증가되었으나, 이때 Y은 추출시 추출되지 않는 Y이 증가된 결과 일 뿐 Zr과 Y의 치환반응이 일어난 결과라고 판단되지 않는다. 그러므로 DEHPA와 결합한 Zr이 0.5M HNO₃에서 Y에 대해 안정한 결합을 유지하는 것을 알 수 있다.

(3) 역추출제 및 용매 재생제의 영향

(가) Am 역추출제의 영향

Zr-1M DEHPA/dodecane으로 질산매질에서 공추출된 Am과 Eu을 상호분리하기 위해서 DTPA와 질산의 혼합용액으로 Am만을 선택적으로 수용상으로 역추출한다. 질산농도가 1M이고 혼합용액의 pH가 3, 온도 25℃인 조건에서 DTPA의 농도변화에 대한 Zr-1M DEHPA/dodecane의 안정성은 DTPA 농도가 증가(최고 0.15M)하는 경우에도 Zr-1M DEHPA/dodecane 내 Zr염이 분해되어 않아 수용상으로 역추출되는 Zr 양은 거의 변화가 없었다. 그러나 질산농도와 pH의 변화에 대해서는 비록 본 연구에서 원인 규명이 이루어지지 않았으나 질산 농도와 pH가 증가될 수록 Zr-1M DEHPA/dodecane 내 Zr 염이 분해되어 수용상으로 역추출되는 관계로 Zr 양이 증가하였다. 추후 이에 대한 연구를 수행할 예정이다.

Table 4-4에는 pH를 3~4까지 변화시킨 조건에서 Zr-1M DEHPA/dodecane 내의 Zr 염의 분해도가 나타나 있으며, 초기 Zr 농도가 13,300 $\mu\text{g/ml}$ 임을 고려할 때 약 5.8%~13.5%까지 분해되었다.

(나) 옥살산의 영향

질산매질에서 Np을 역추출하기 위해서 0.5M H₂C₂O₄에 대한 Zr-1M DEHPA/dodecane의 안정성이 요구된다. 실험은 Zr-1M DEHPA/dodecane과 0.5M H₂C₂O₄를 1:1의 부피비로 4차에 걸쳐 연속적으로 역추출하였으며, 이때 각 세척단계마다 Zr-1M DEHPA/dodecane은 동일한 것을 사용하였고, 0.5M H₂C₂O₄은 새로운 용액을 사용하였다. 옥살산에 대한 Zr-1M DEHPA/dodecane의 안정성 결과[Table 4-5]를 보면, 1회 역추출시 57.3% 이고, 4회 연속 역추출 시

는 Zr-1M DEHPA/ dodecane 내의 Zr 염이 약 90.8%가 분해되어 역추출되었다.

Table 4-4. The degradation of Zr salt in the Zr-1M DEHPA/dodecane with pH of stripping solution of 0.05M DTPA and 1M lactic acid (initial Zr concentration ; 13,300 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

	1	2	3	4	5	6
PH	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
Zr($\mu\text{g}/\text{ml}$)	768	852	943	1,249	1,535	1,790
Degradation (%)	5.8	6.4	7.1	9.4	11.5	13.5

Table 4-5 The degradation of Zr salt in the Zr-1M DEHPA/dodecane with washing time by 0.5M oxalic acid solution (initial Zr concentration ; 13,300 $\mu\text{g}/\text{ml}$).

		1	2	3	4
Zr($\mu\text{g}/\text{ml}$)		7621	3402	851	194
Degradation (%)	Each Step	57.3	25.6	6.4	1.5
	Accumulation Step	57.3	82.9	89.3	90.8

(다) 용매 재생제의 영향

용매추출에 사용한 Zr(농도:13,300 $\mu\text{g}/\text{ml}$)-1M DEHPA/dodecane을 재생하기 위해 0.05M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와 1M $(\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CHOH})_4$ 를 1:1 부피비로 1회 세척한 결과 86.47%의 Zr이 수용상으로 역추출되었다.

이상의 역추출제 및 용매재생제에 대한 Zr-DEHPA의 안정성 시험은 황산매질에서 얻어진 것을 근간으로 하여 수행한 것으로 실제 고준위 방사성 액체폐기물은 질산매질로 존재하므로, 향후 황산매질에서 얻어진 Zr-DEHPA

를 질산매질에서 전처리 한 후 이에 대한 Zr-DEHPA의 안전성 연구를 수행할 예정이다.

2. Zr-DEHPA에 의한 Am, Eu의 분리

가. Am, Eu의 공추출

(1) Zr 농도 영향

Fig.4-2은 0.5M 질산에서 Zr-DEHPA에 존재하는 Zr 농도 변화에 따라 Am과 Eu의 추출에 미치는 영향을 나타낸 것으로, Am과 Eu의 추출율이 Zr 농도에 비례하여 증가하다가 Zr 농도가 8.7 g/l 이상되면 Am과 Eu의 추출율이 감소한다. DEHPA(HA)에 존재하는 Zr 농도가 증가할수록 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 현상은 Am, Eu가 Zr-DEHPA와 혼합 금속착물이 형성되어 친유기성이 증대된데 기인하는 것으로 보이며, Eu 보다는 Am의 증가 폭이 크게 나타났다. 그러나 Zr 농도가 8.7 g/l 이상 되면 감소하는 현상은 Am과 Eu의 추출 메카니즘이 ZrA_4 분자에 용매화되어 있는 HA의 H와 금속이온이 양이온 교환반응으로 이루어지므로, DEHPA 내 Zr 농도가 증가하게 되면 중합구조를 형성하게 되어 양이온 교환할 수 있는 H^+ 농도가 감소되어 Am과 Eu의 추출이 감소되는 것으로 생각된다.

질산용액에서 식(1)에서 형성된 $ZrA_4(HA)_2$ 에 의한 Eu의 추출식과 Zr-DEHPA의 중합반응은 각각 식(4) 및 (5)과 같다 [11].



상기 식과 같이 질산농도에 따른 Eu 추출율 변화는 Zr-DEHPA의 수소이온과 Eu 이온이 치환하는데 기인한다. 이들 H^+ 이온은 Zr-DEHPA 용매화 분자의 DEHPA로부터 치환될 수 있는데 예를 들면 다음과 같은 구조다.

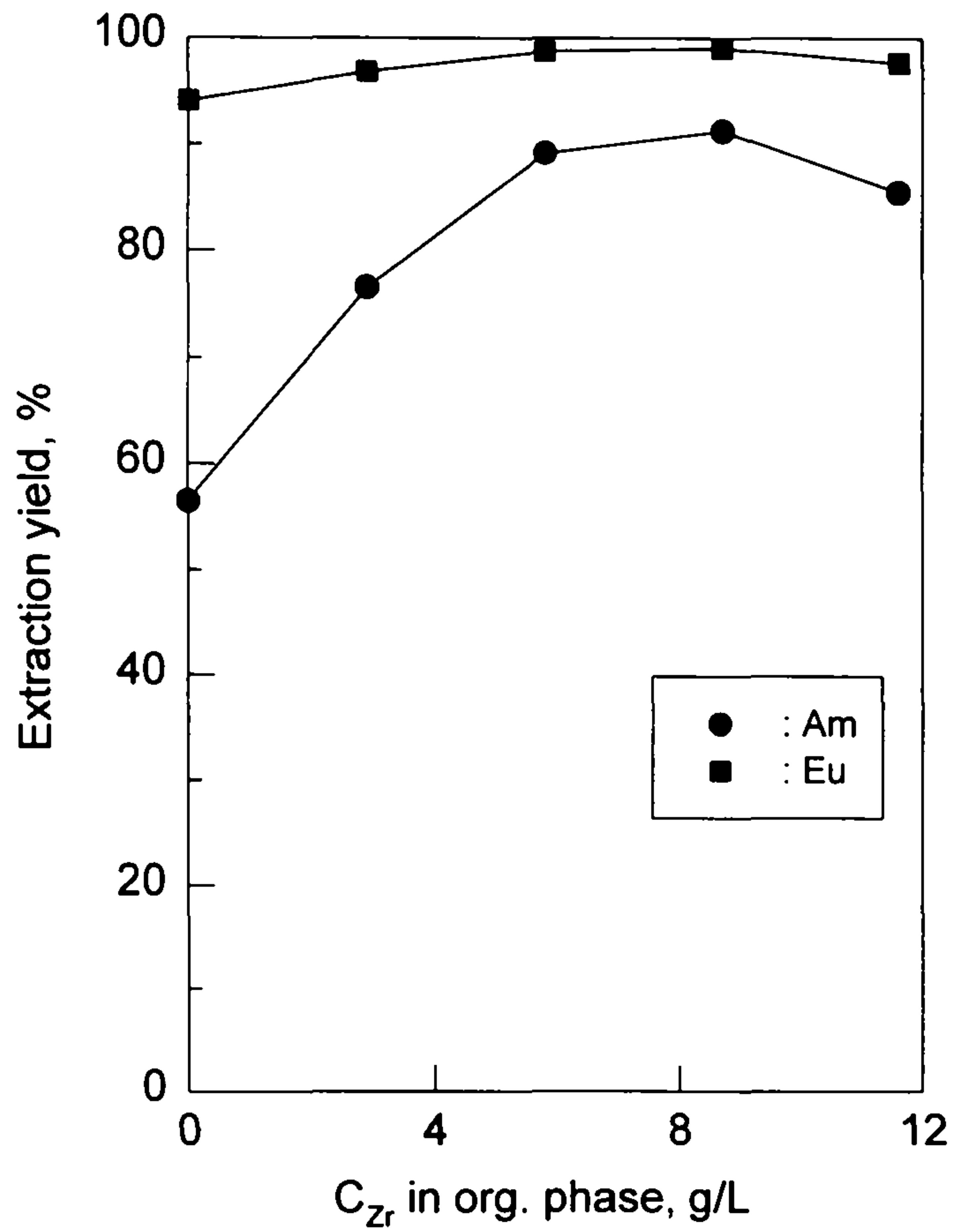
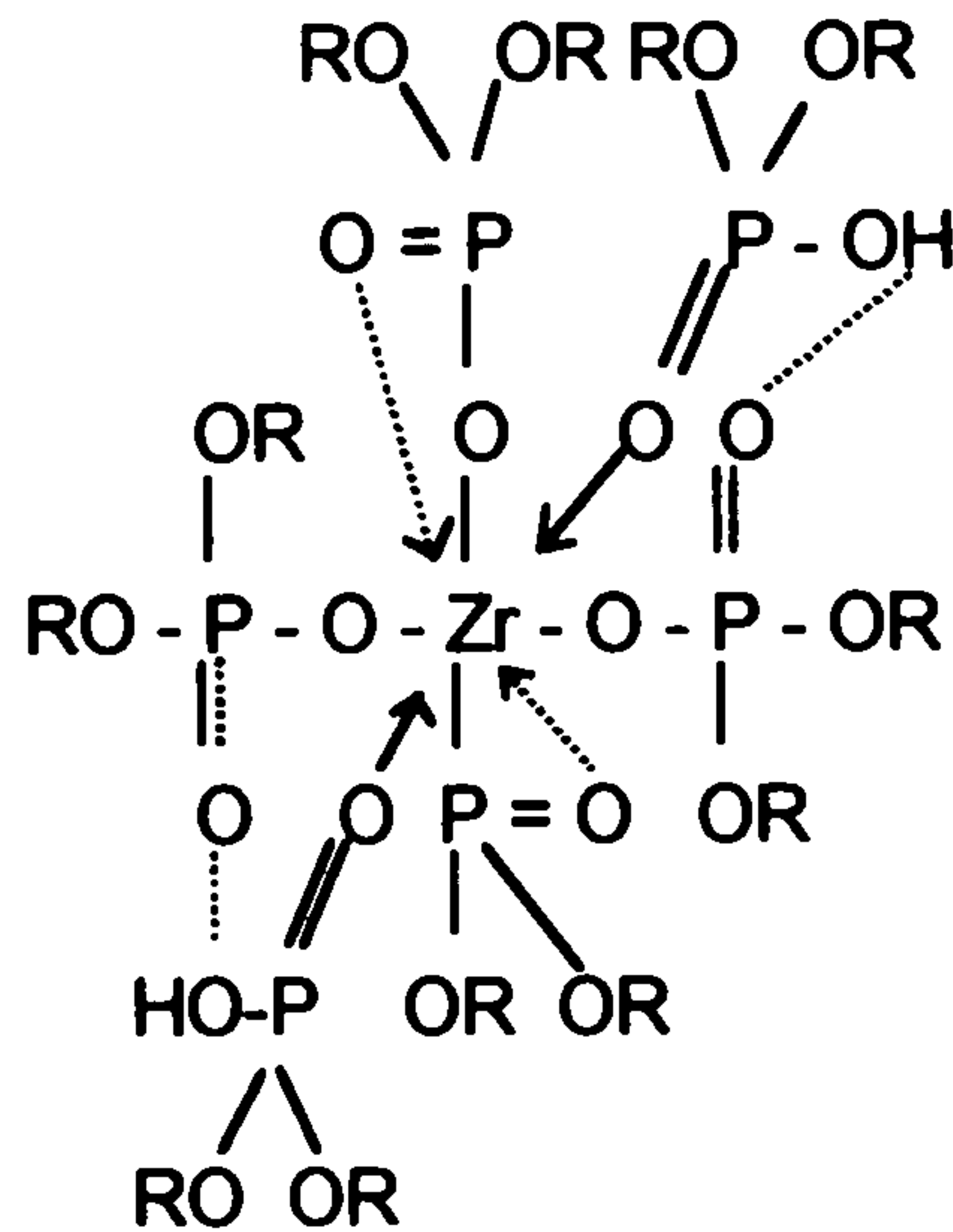


Fig. 4-2. Extraction yields of Am and Eu with Zr concentration in the organic phase at 0.5M HNO₃ and 1M DEHPA



이들 DEHPA의 P_k 가 순수한 DEHPA 분자의 P_k 보다 더 크므로 Eu의 추출율이 증가하게 된다. 이 경우에 DEHPA의 추출성에 미치는 Zr의 영향은 산 농도가 클수록 더 크게 나타날 것이다. 낮은 산 농도에서 자유 DEHPA의 해리도와 Zr 착물에 결합된 산과의 차이가 적을 때는 추출성의 차이가 적어지며 DEHPA에 의한 Zr 결합으로 추출제의 활동도를 감소시킨다.

그러나 0.2M HNO_3 이하에서는 Zr 함량이 증가할수록 D_{Eu} 값이 감소하는 현상이 일어나며 실제로 0.1M HNO_3 에서 Zr을 추출할 때 DEHPA에 Zr이 함유되면 Eu의 분배계수는 Table 4-6과 같이 감소된다.

Table 4-6 Variation of D_{Eu} with [Zr] in the Zr-DEHPA (0.3M DEHPA, 0.1M HNO_3)

[Zr]org., g/l	0	0.90	1.93	3.33	4.45	6.65
D_{Eu}	100	78	70	31.5	21.4	6.04

(2) 질산농도 영향

Fig.4-3는 균분리 공정에서 많이 이용되고 있는 추출제 Zr-DEHPA, DEHPA, DIDPA 및 CMPO에 대한 질산농도 변화에 따른 Am의 추출율로서, 1M DEHPA, Zr-1M DEHPA 및 1M DIDPA/0.2M TBP는 질산농도가 증가함에 따라 Am의 추출율은 감소하였으나, 0.2M CMPO/1.4M TBP는 질산농도가 증가할수록 추출율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이를 좀 더 자세히 분석하면 1M DEHPA의 경우 질산농도 0.1M 이상에서부터 Am의 추출율이 급격히 감소하고 있는 반면에 Zr-1M DEHPA 및 1M DIDPA/0.2M TBP의 경우는 0.5M 질산농도에서도 높은 추출율을 보이고 있다.

특히 Zr-DEHPA의 경우 추출이 Zr-DEHPA의 H⁺와 대상 금속이온(Am, Eu)이 치환되어 일어나기 때문에, 0.5M HNO₃에서도 Am과 Eu의 추출율이 1M DEHPA 경우에 비하여 상당히 크며, 이는 1M DEHPA를 추출제로 사용하는 추출공정에서 요구되는 0.1M HNO₃의 낮은 농도까지 탈질해야 하는 부담을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

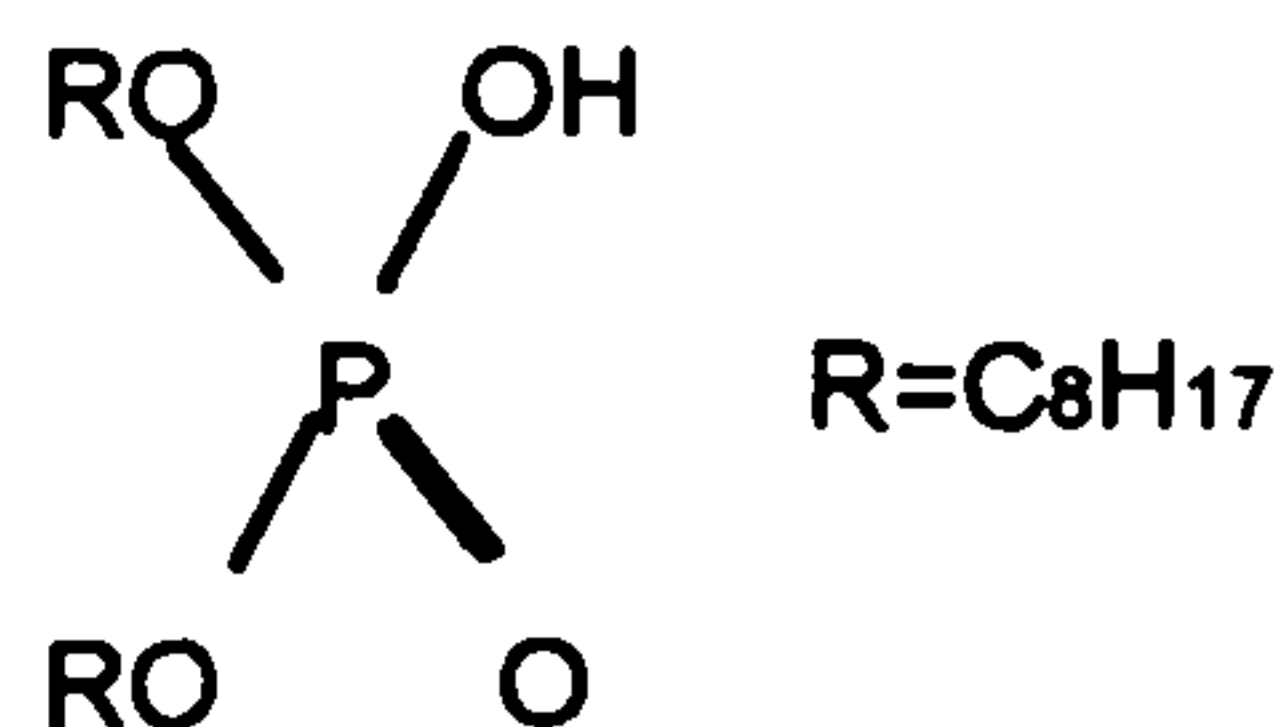
Zr-DEHPA 및 DEHPA에서의 질산농도 변화에 따른 각 원소의 추출율을 Table 4-7에 나타내었다.

(3) 추출 메카니즘

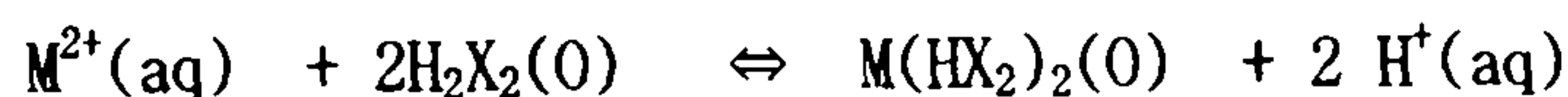
DEHPA의 구조식과 금속원소를 추출할 때의 추출반응식 및 추출메카니즘은 다음과 같다.

(가) 추출반응식

① DEHPA 구조 :



② 추출 일반식



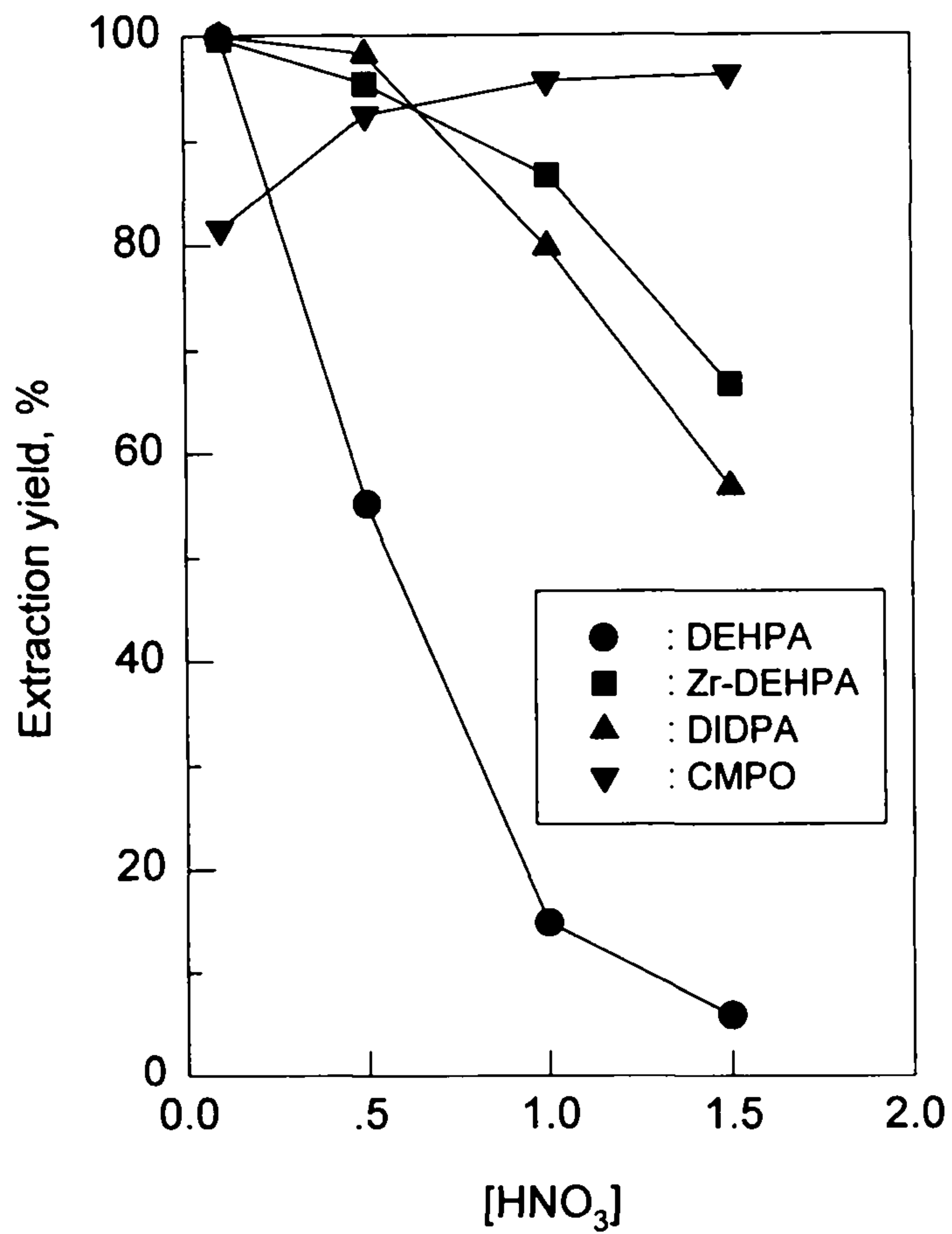


Fig. 4-3 Extraction yields of Am with nitric acid concentration for several extractants

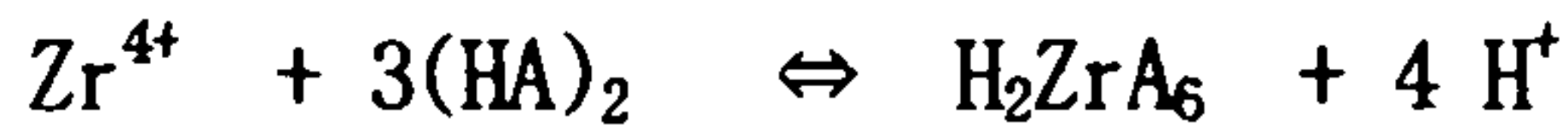
Table 4-7 Extraction yields of several elements with HNO₃ concentration for 1M DEHPA/dodecane and Zr-1M DEHPA/dodecane

		Extraction yield, (%)			
		0.1M	0.5M	1.0M	1.5M
Am	1M DEHPA	99.8	55.1	14.8	5.8
	Zr-1M DEHPA	99.6	95.4	86.6	66.6
Np	1M DEHPA	79.2	63.9	61.1	57.8
	Zr-1M DEHPA	63.5	65.2	66.6	62.4
Eu	1M DEHPA	100	94.2	58.4	27.3
	Zr-1M DEHPA	100	98.9	96.7	89.4
Cs	1M DEHPA	0	0	0	0
	Zr-1M DEHPA	0	0	0	0
Sr	1M DEHPA	23.0	0	0	0
	Zr-1M DEHPA	80.7	0	0	0
Fe	1M DEHPA	99.9	99.9	99.6	89.
	Zr-1M DEHPA	80.1	29.4	23.3	24.
Zr	1M DEHPA	99.9	100	99.9	99.9
	Zr-1M DEHPA	99.9	99.9	99.8	99.4
Mo	1M DEHPA	99.9	99.8	99.8	99.8
	Zr-1M DEHPA	99.9	99.9	99.9	99.8
Pd	1M DEHPA	67.0	8.2	8.2	6.9
	Zr-1M DEHPA	13.1	3.1	3.80	8.8
Nd	1M DEHPA	98.7	42.5	20.2	3.5
	Zr-1M DEHPA	99.4	93.1	84.4	53.9

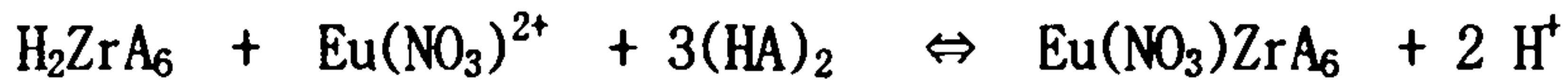
③ Eu을 질산매질에서 DEHPA로 추출



④ Zr을 황산매질에서 DEHPA로 추출

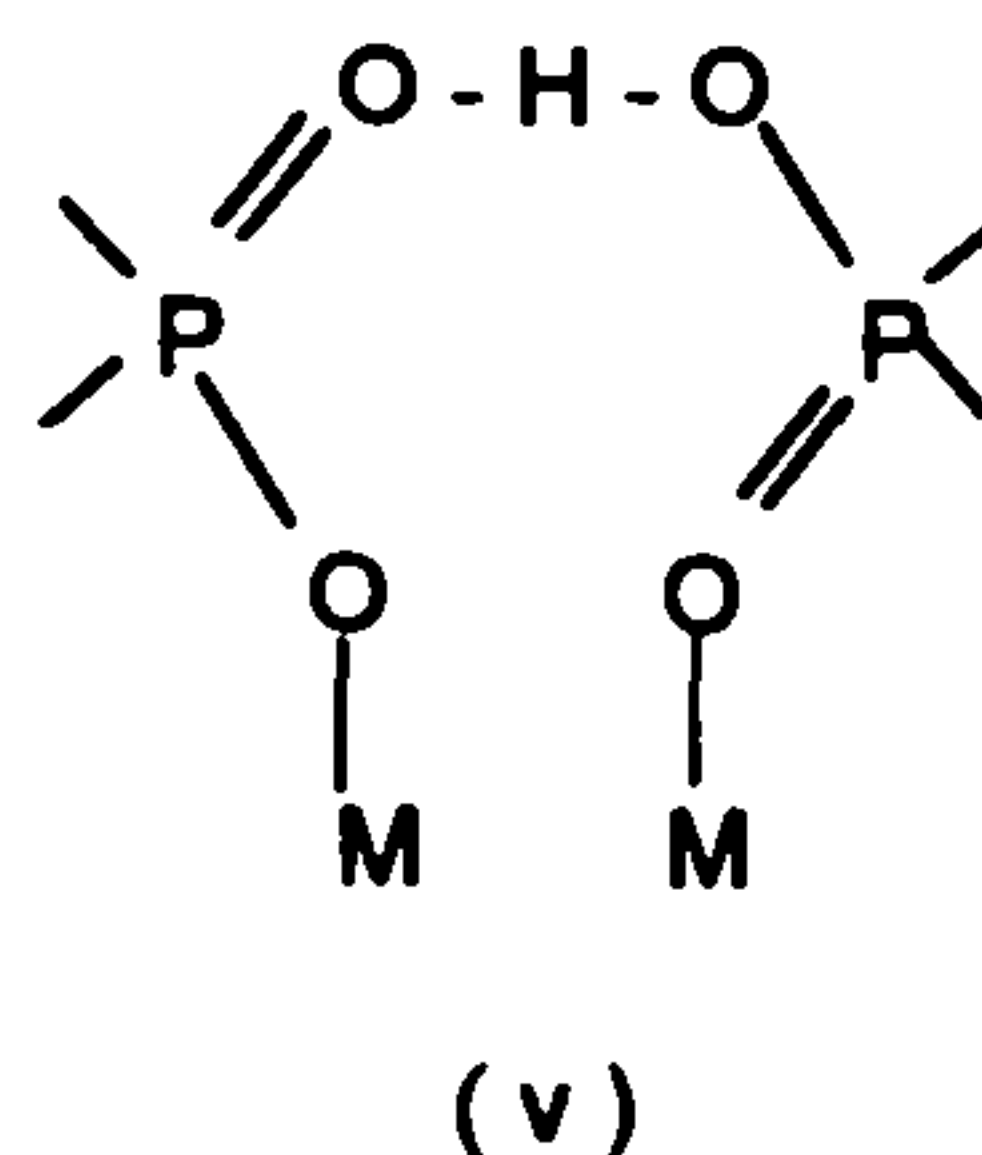
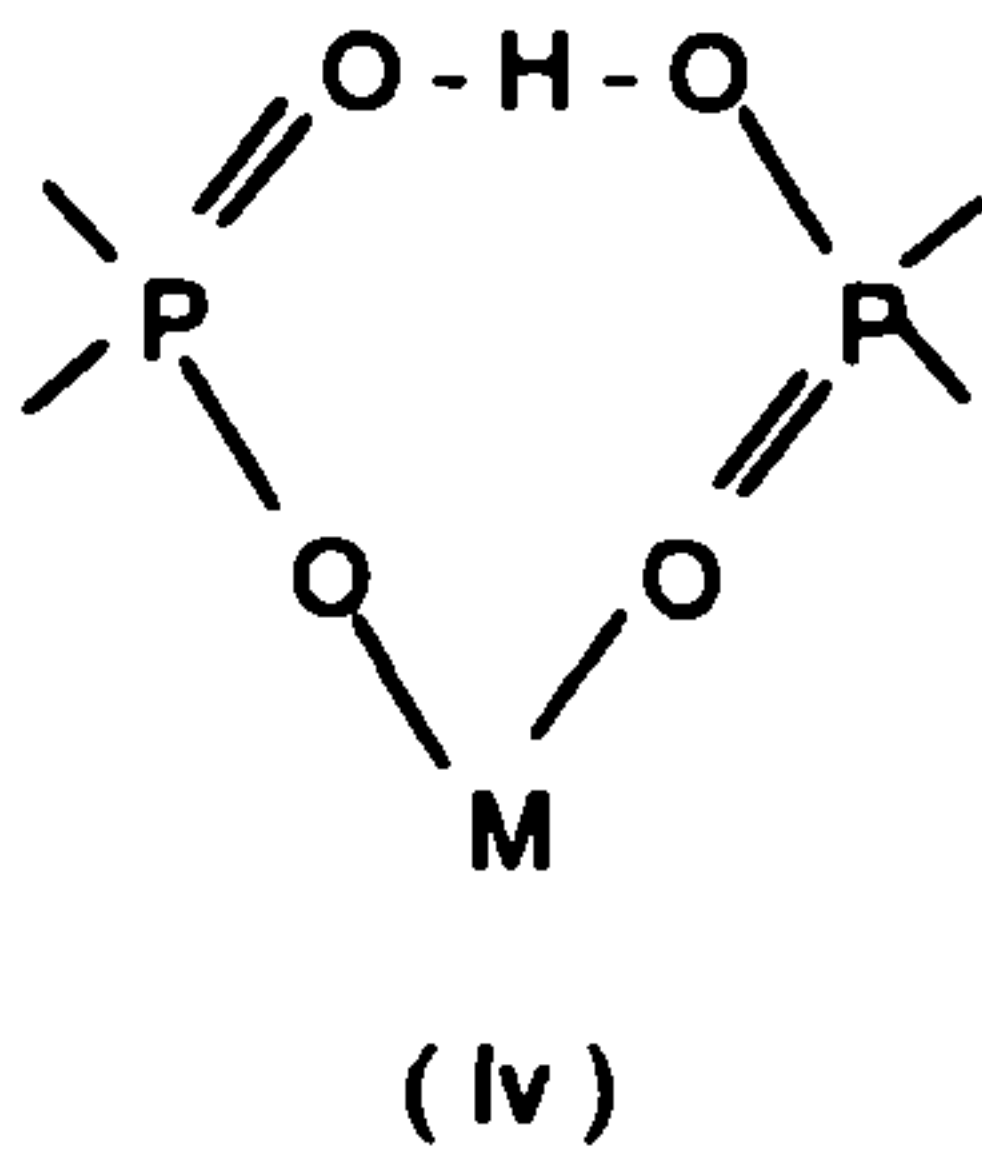
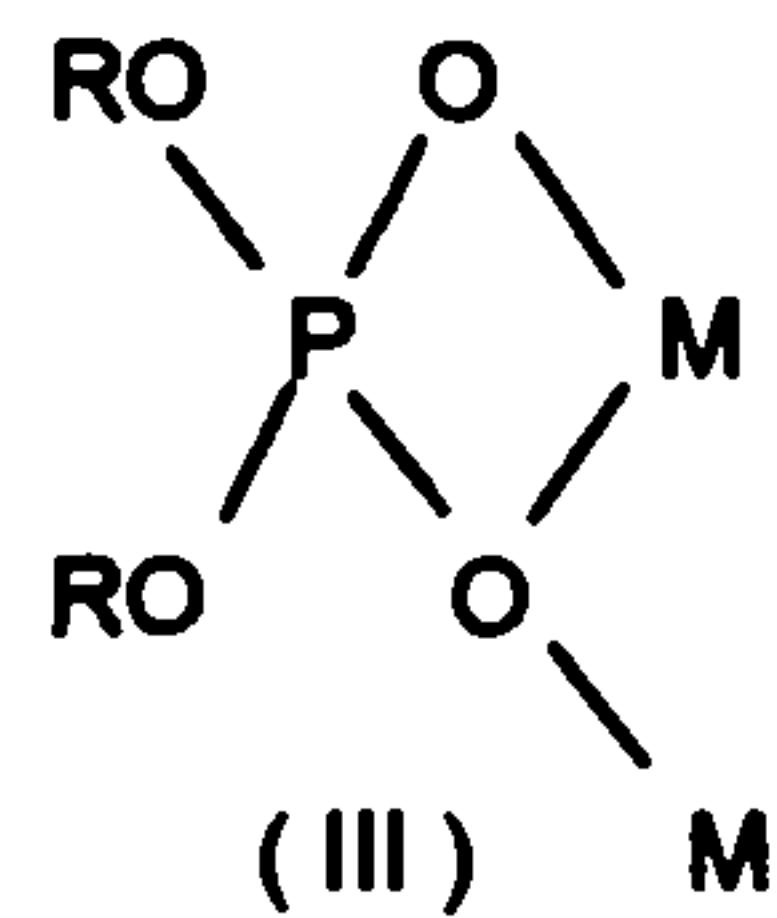
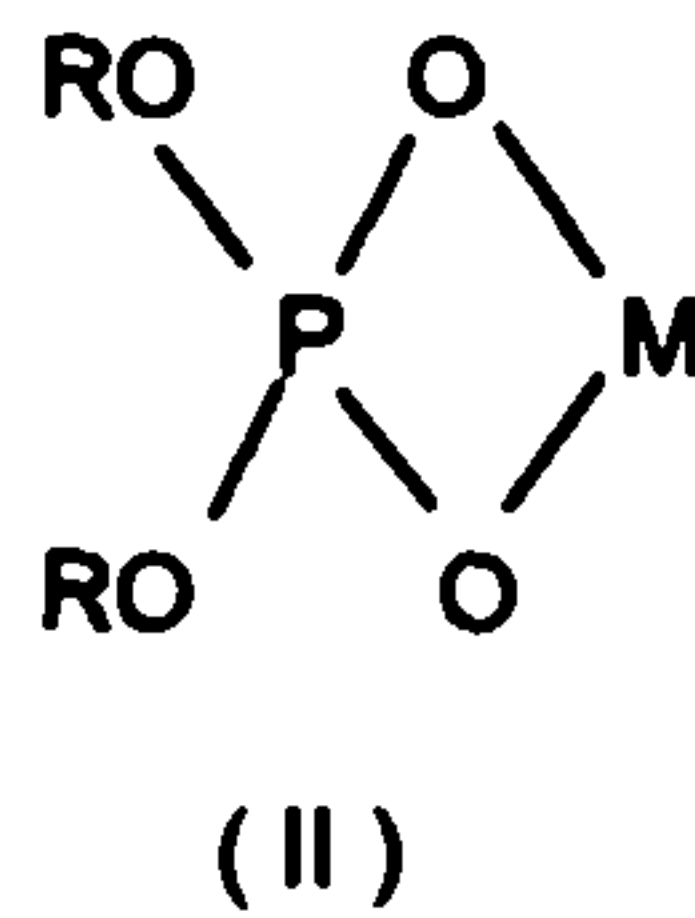
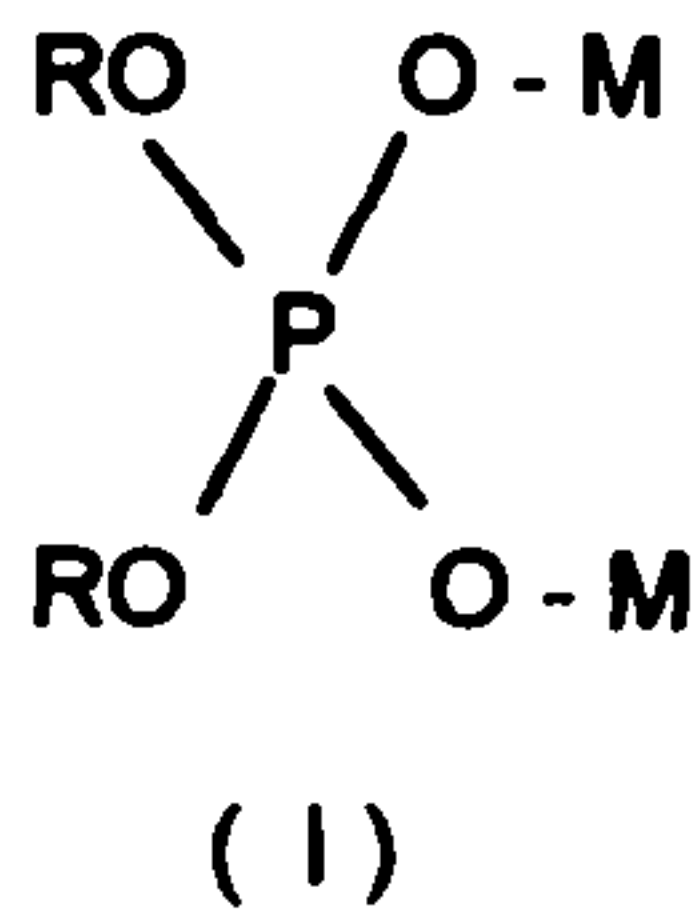


⑤ Eu을 질산매질에서 DEHPA의 Zr염으로 추출

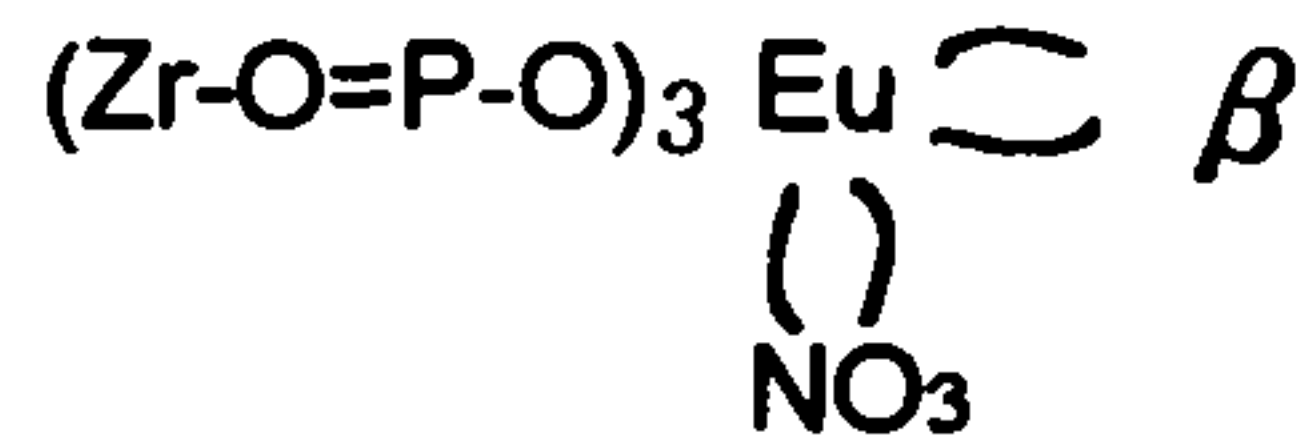
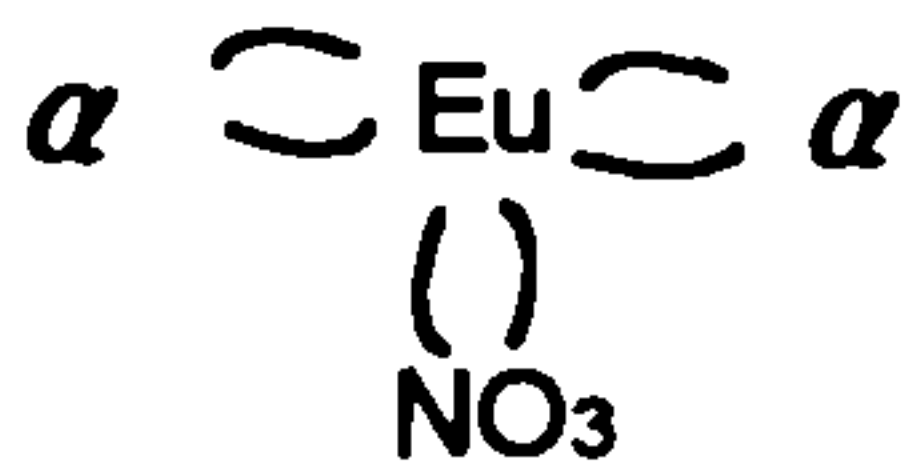
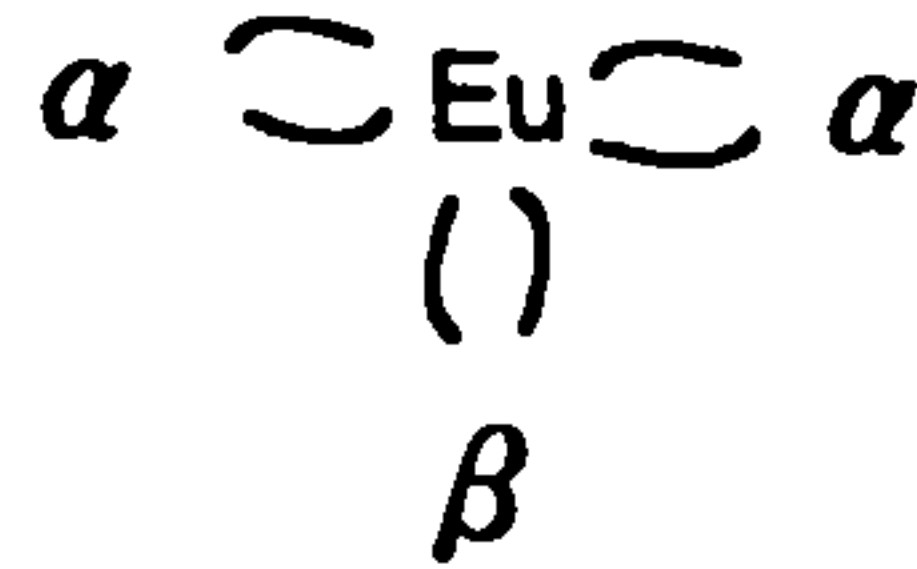
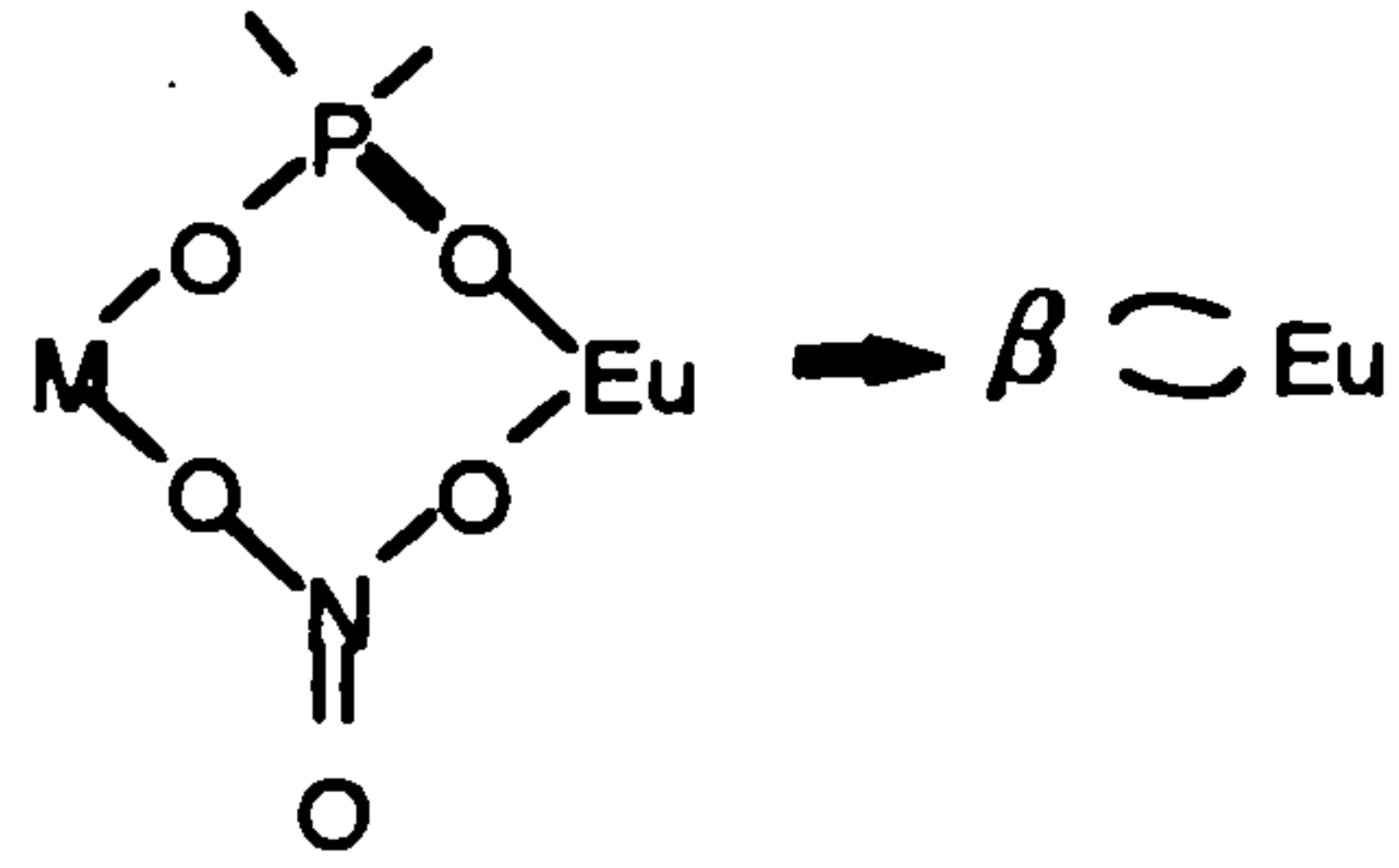
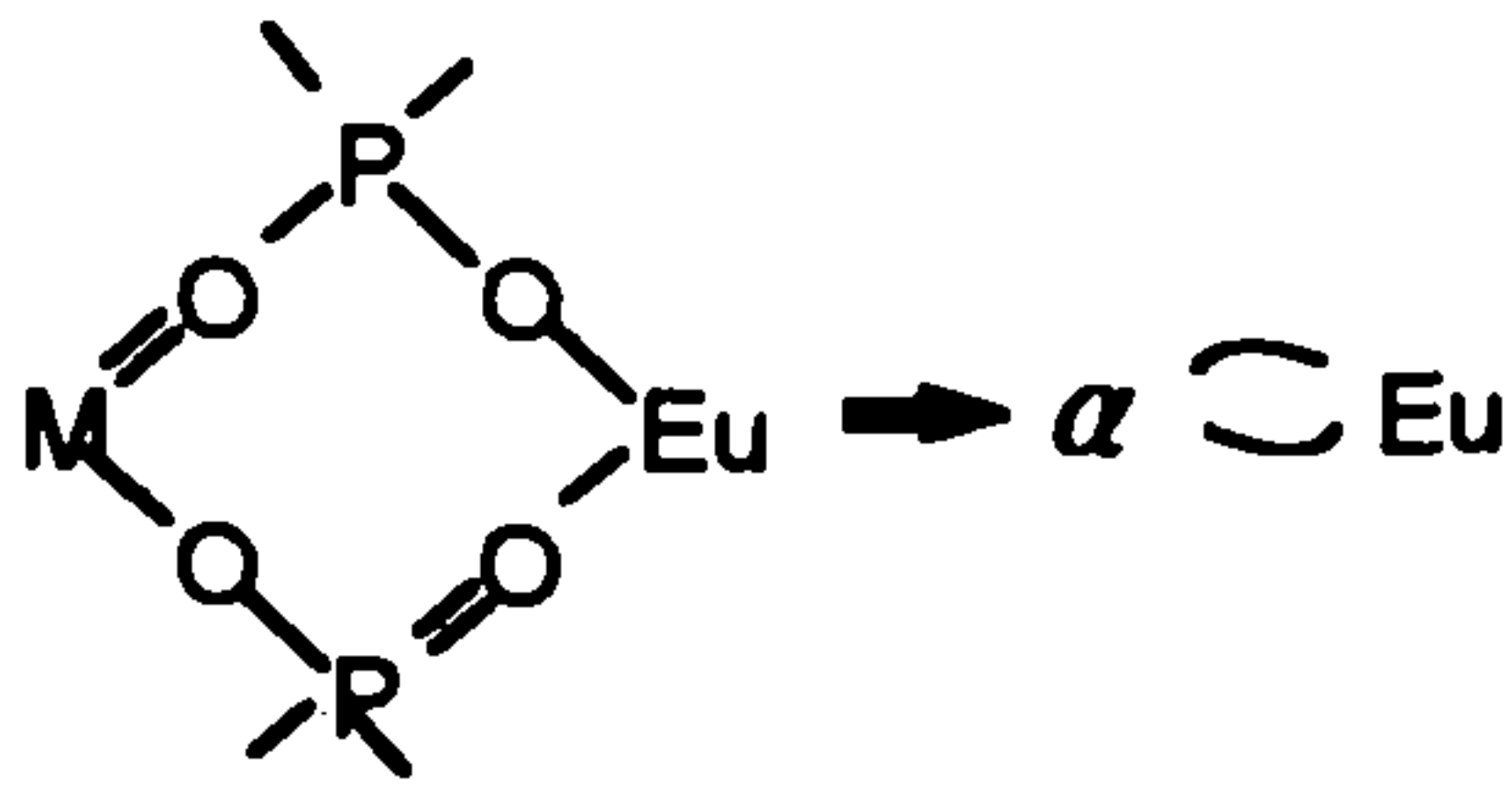


(나) 추출메카니즘

DEHPA 추출제 금속원소를 추출할 때 DEHPA의 POO^- 와 금속원소 ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Fe}$ 등)는 I.R 스펙트럼과 NMR 스펙트럼을 분석한 결과 다음과 같은 5가지 형태의 결합으로 일어난다고 발표되어 있다.[12]



그리고 Zr-DEHPA(=HX)로 Eu을 추출하는 경우의 결합 형태를 보면 다음과 같은 4가지 형태로 결합될 것으로 예상하고 있다.



나. Am의 선택적 역추출

Zr-1M DEHPA의 유기상으로 추출된 Am과 Eu를 역추출제인 DTPA 및 젓산 혼합용액으로 Am만을 선택적으로 역추출하기 위한 조건을 규명하였다.

(1) DTPA농도 영향

Fig.4-4는 1M 젓산, pH=3.0, 추출온도 25℃에서 DTPA농도 변화에 대한 Am의 역추출율을 나타낸 것으로, DTPA농도가 증가할수록 Am과 Eu의 역추출율은 증가하였으나 이들의 상호 분리계수는 역추출율과는 반대로 감소하였다. DTPA농도가 0.05M일때 Am, Eu의 역추출율은 각각 34.6%와 3.1% 이고, 이때 상호 분리계수는 30.1이었다.

(2) pH 영향

DTPA 농도를 0.05M로 고정시킨 조건에서 pH를 3.0~4.0으로 변화하

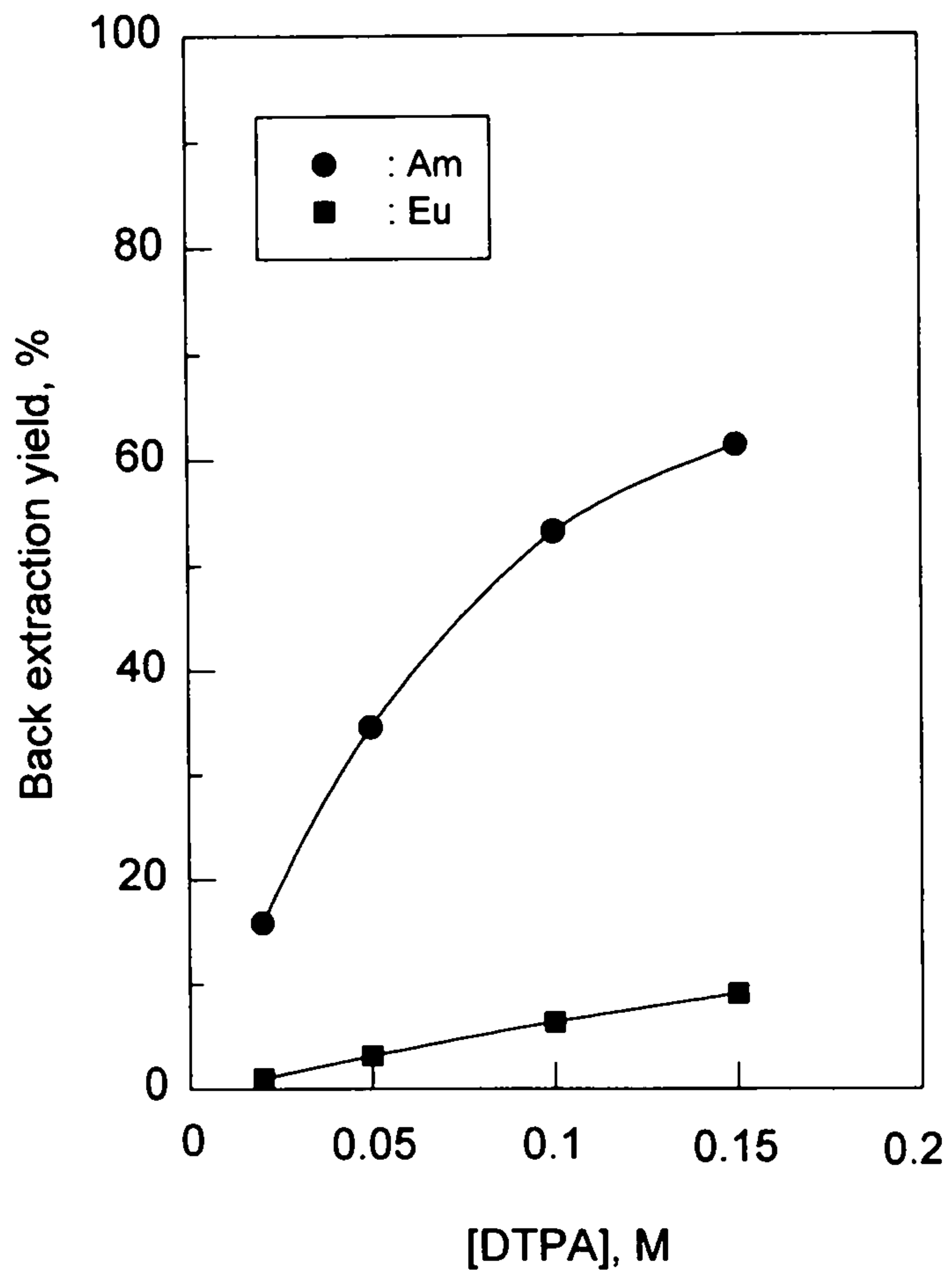


Fig. 4-4 Effect of DTPA concentration on the back extraction yields of Am and Eu

였을 때 Am 및 Eu의 역추출율을 나타낸 것이다. Fig.4-5를 보면 pH가 증가함에 따라 Am 및 Eu의 역추출율이 증가하였다. pH 3.0에서 Am과 Eu의 역추출율은 각각 30.6%와 3% 였으며, 이 때 Am과 Eu의 분리계수는 14.2 였다.

(3) 젖산농도 영향

Fig.4-6은 DTPA 농도를 0.05M로 고정시키고 젖산 농도를 변화하였을 때 Am 및 Eu의 역추출율을 나타낸 것이다. 젖산 농도가 증가함에 따라 Am 및 Eu의 역추출율은 증가하다가 젖산 농도가 1M 일 때 역추출율이 최대로 나타났다. 그리고 이 때 Am과 Eu의 역추출율은 각각 38.1%와 3.8%이고, 분리계수는 15.3이었다.

(4) 온도 영향

pH가 3인 0.05M DTPA와 1M 젖산 혼합 역추출 용액으로 25℃, 35℃ 및 45℃에서 Am의 역추출율을 측정하였다[Fig.4-7] DEHPA와 DIDPA는 모두 온도에 비례하여 역추출율이 증가되지만 Zr-DEHPA의 경우는 온도의 영향을 거의 받지 않았다.

다. Eu 역추출

0.05M DTPA와 1M 젖산 혼합용액에 의한 Am 역추출 과정에서 역추출되지 않고 유기상에 남아있는 Eu을 6M HNO₃ 용액으로 역추출한 결과, 역추출율은 94.4% 였다.

3. DEHPA, Zr-DEHPA 및 DIDPA 추출제의 특성 비교

가. 추출 특성

1M DEHPA와 1M DIDPA/0.2M TBP의 혼합추출제로 0.5M 질산에서 Am과 Eu에 대한 추출율을 혼합추출제의 비와 추출율에 대하여 도시하면 Fig.4-8과 같다. 이 결과로부터 1M DEHPA가 1M DIDPA 보다 Am과 Eu을 잘 추출할 수 있는 추출제임을 알 수 있다.

나. 역추출 특성

1M DEHPA와 1M DIDPA/0.2M TBP의 혼합추출제로 0.5M 질산에서 Am과 Eu

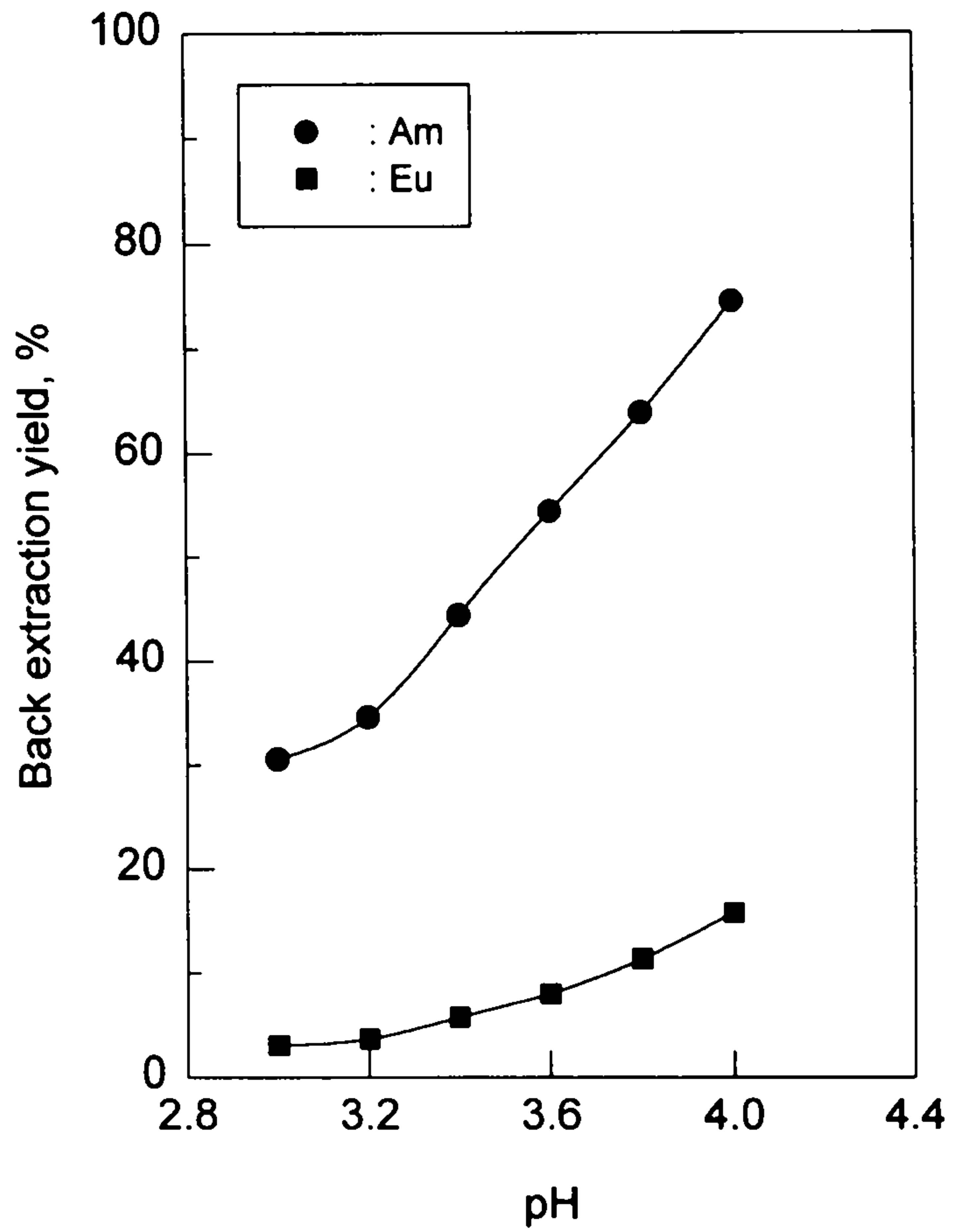


Fig. 4-5 Effect of pH of the mixed solution of 0.05M DTPA and 1.5M lactic acid on the back extraction yields for Am and Eu

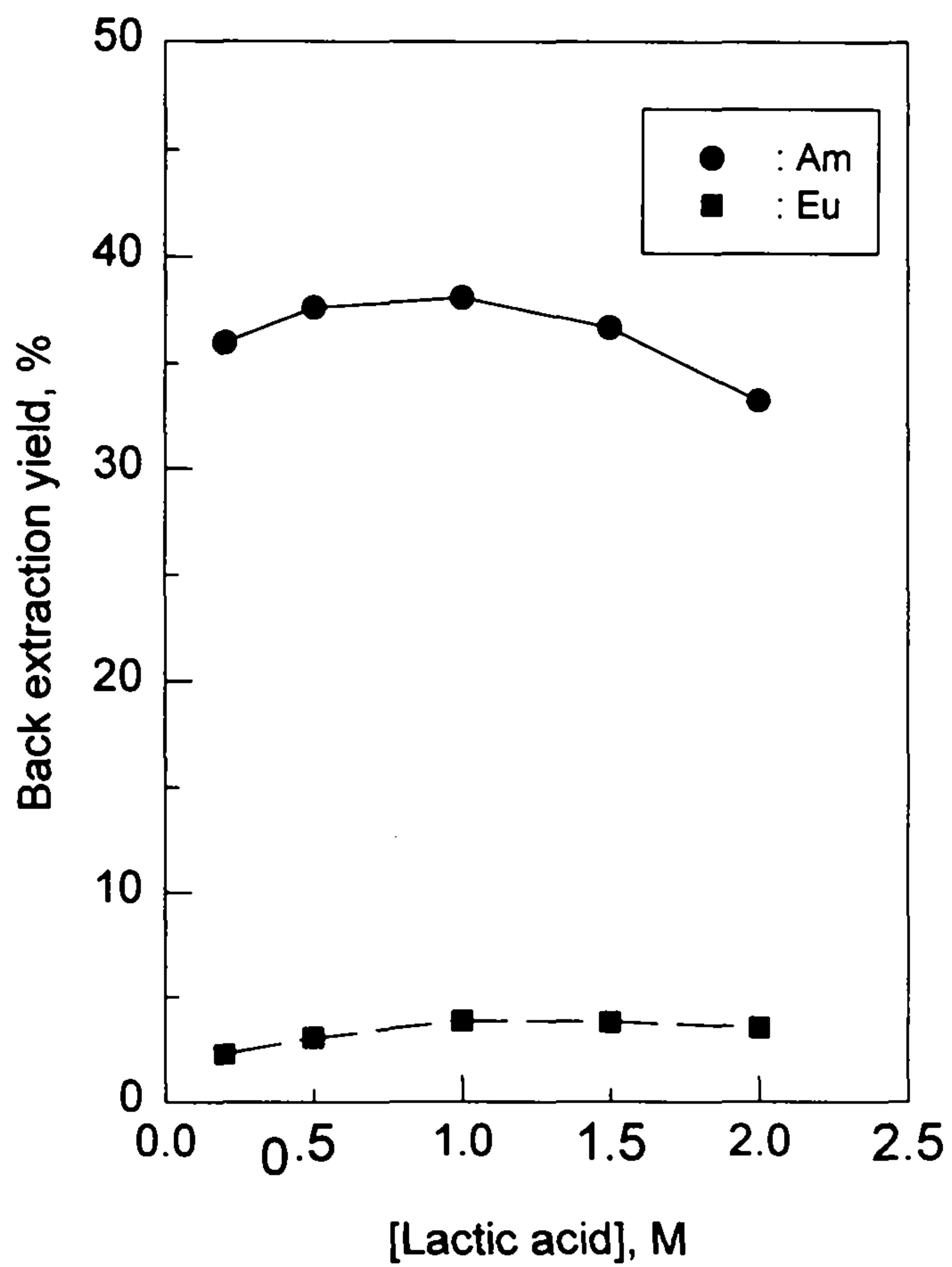


Fig. 4-6 Effect of lactic acid concentration on the back extraction yields for Am and Eu

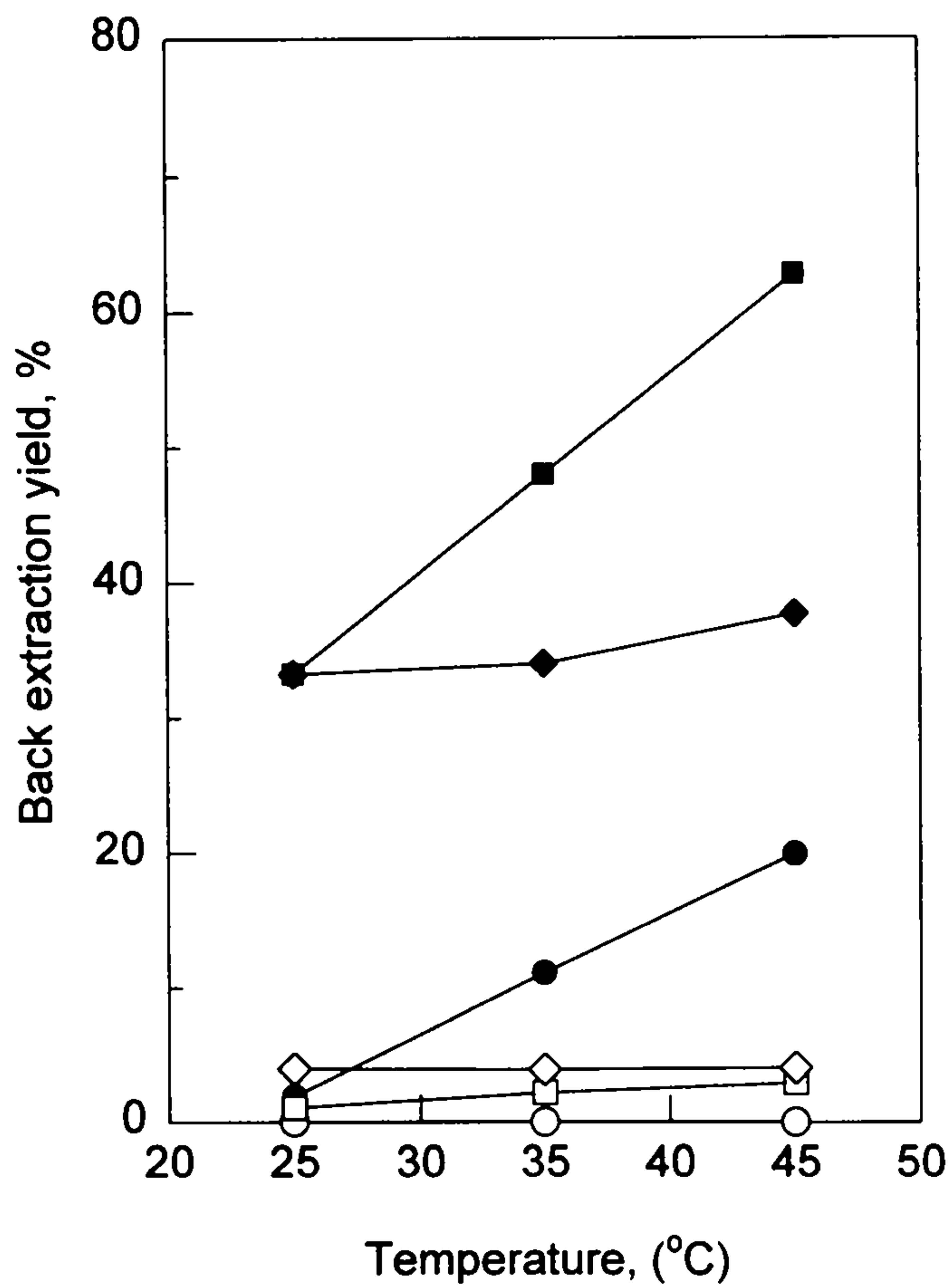


Fig. 4-7 Effect of temperature of the mixed solution of 0.05M DTPA and 1.5M lactic acid at pH=3.0 on the back extraction yields for Am and Eu in various extractants
(filled symbol : Am, void symbol : Eu)

■ : 1M DEHPA ◆ : 1M Zr-DEHPA ● : 1M DIDPA

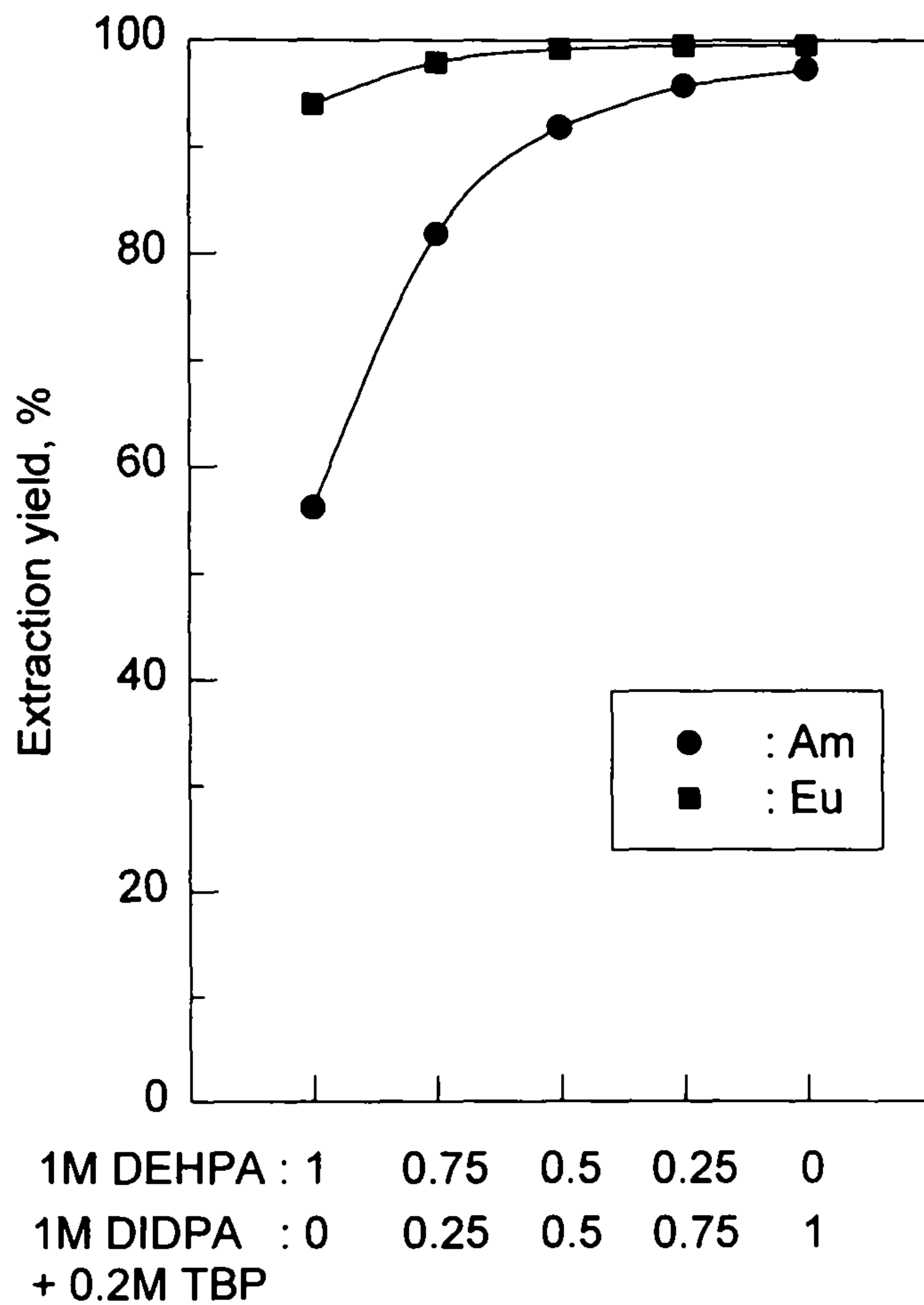


Fig. 4-8 Determination of optimum molar ratios of DEHPA and DIDPA at 0.5M HNO₃

을 추출한 유기상을 pH가 3으로 조정된 0.05M DTPA 및 1.5M 젓산의 혼합용액으로 Am과 Eu를 역추출할 때 온도의 영향을 나타낸 것이다[Fig.4-9]. 추출의 경우와는 반대로 DEHPA에 대한 DIDPA의 함량비 클수록 Am과 Eu의 역추출율은 낮았다. 그리고 역추출 시 온도를 25℃에서 45℃로 증가시킬수록 온도에 비례하여 Am과 Eu의 역추출율이 증가하였다.

4. 제 3상 생성물(crud)의 특성분석

Zr(농도:13,300 $\mu\text{g}/\text{ml}$)-1M DEHPA/dodecane으로 Zr 농도가 0.16M인 1M 황산용액을 부피비 1:1로 4회 이상 연속 추출하면 crud가 생성된다. 여기서 얻은 crud에 대한 특성분석을 정성적으로 수행하였다.

가. 열중량 및 열시차 분석

Crud의 열중량 및 열시차 분석결과를 Fig.4-10에 도시하였다. Crud의 열중량 및 열시차 분석결과 100℃ 이하에서 나타나는 흡열 피이크는 crud에 남아있던 수분의 증발에 기인한 것으로 보이며, 약 150℃ 부근에서 나타나는 흡열 피이크는 crud에 포함되어 있는 결정수의 증발에 의한 것으로 보인다. 그리고 230℃ 부근에서 나타나는 피이크는 열량변화는 적으면서 무게변화가 크게 일어나는데 이는 유기물질인 DEHPA 및 dodecane의 증발 때문으로 판단된다. 285℃ 부근에서 나타나는 피이크는 무게변화는 적으면서 열량변화가 크게 일어나는데 Zr과 결합한 DEHPA/ dodecane 착물의 결정구조 재배치에 기인하는 것으로 생각된다.

나. EPMA 분석

열중량 및 열시차 분석한 후, 생성된 고체의 crud 시료를 이용하여 SEM 사진[Fig.4-11]을 찍고 EPMA를 측정하였다. 분석결과 Crud에는 Zr이 무게비로 65.09%, P가 34.91% 함유되어 있었다. 따라서 Zr: P가 약 2:3의 비율로 존재한다는 사실을 알 수 있다.

다. X-선 회절분석

열중량 및 열시차 분석한 후, 생성된 고체의 crud 시료에 대한 X-선

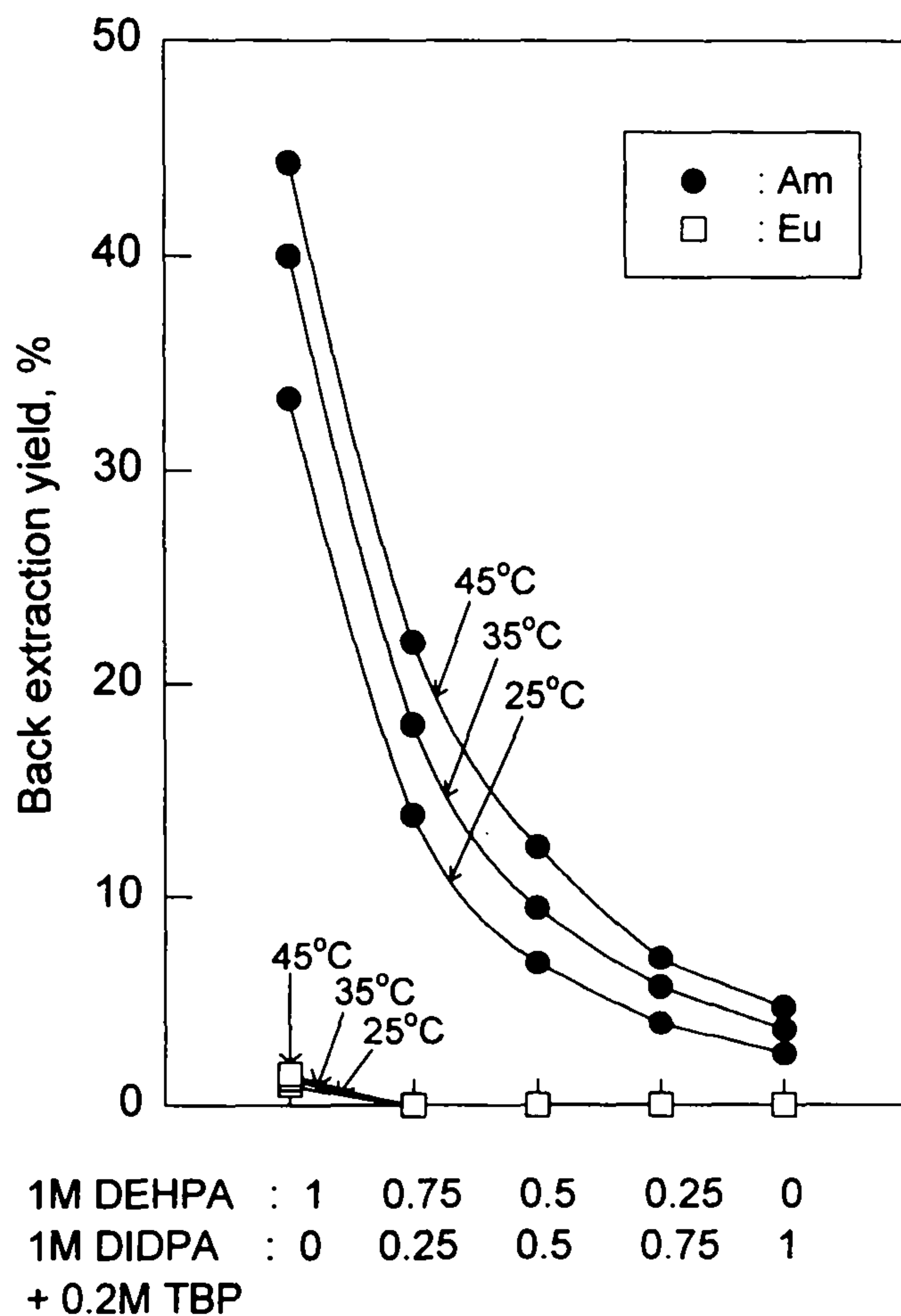


Fig. 4-9 Effect of temperature of the mixed solution of 0.05M DTPA and 1.5M lactic acid at pH=3.0 on the back extraction yield of Am and Eu with molal ratio of 1M DEHPA to 1M DIDPA/TBP

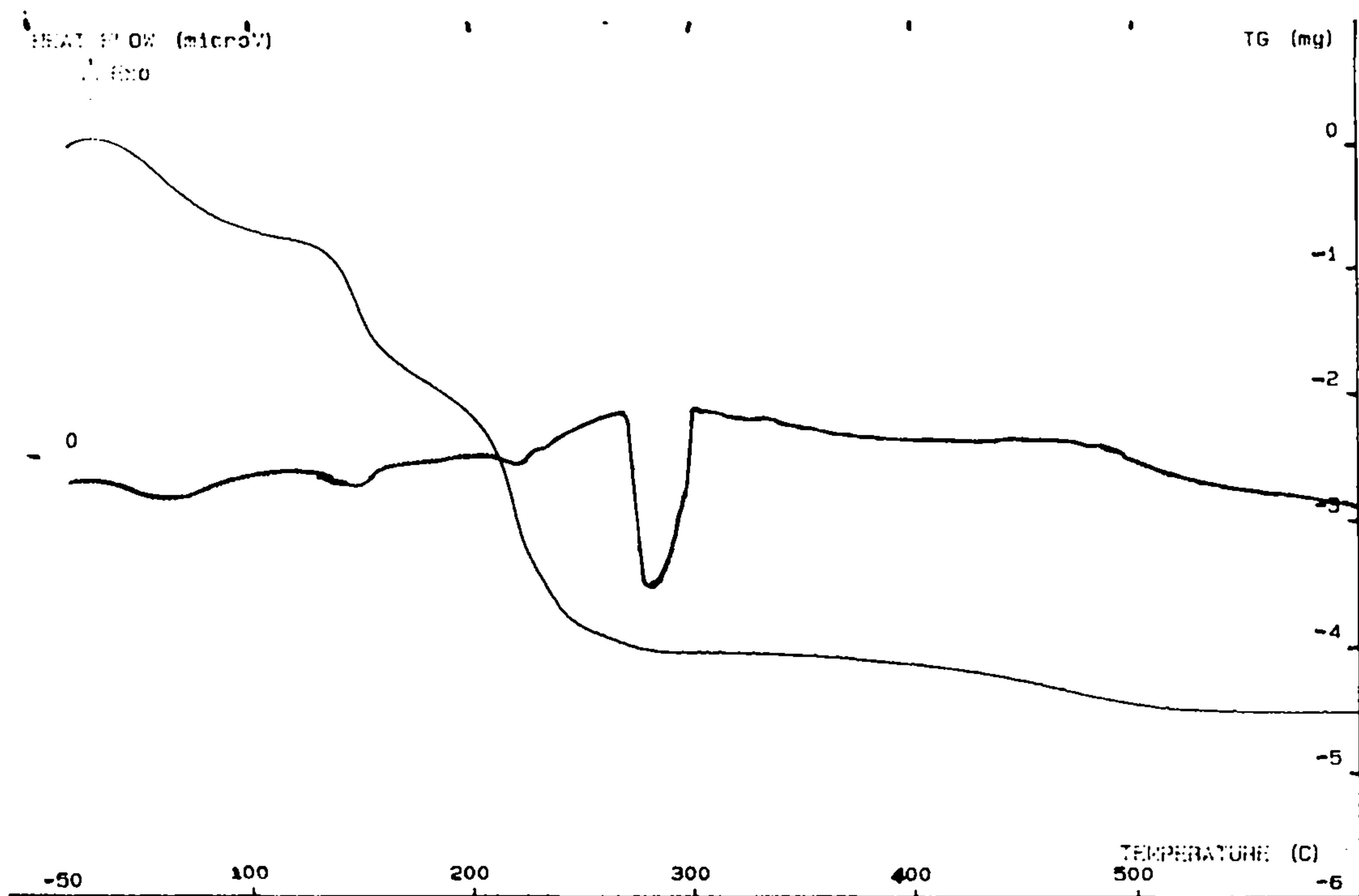


Fig. 4-10 TGA-DTA curve of crud prepared by Zr-1M DEHPA/dodecane

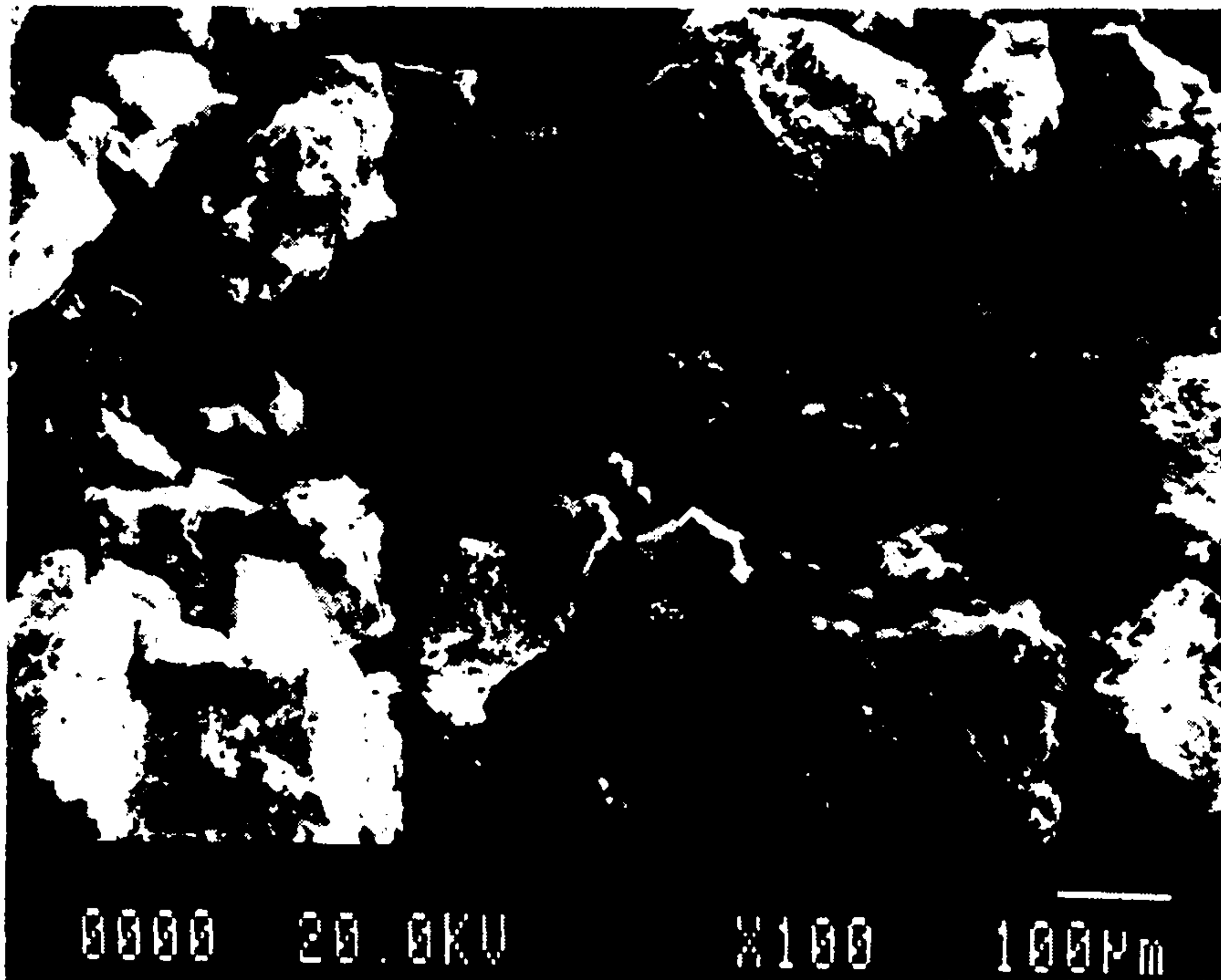


Fig. 4-11 EPMA of the calcined crud obtained by means of TGA-DTA at Zr-1M DEHPA/dodecane

회절분석을 하였다. 분석결과는 무정형의 형태를 나타내고 있었다.

라. 라만스펙트럼 분석

Crud 시료에 대한 라만스펙트럼 분석을 하였다[Fig.4-12]. 분석결과 I.R 스펙트럼에 대한 분석결과와 별다른 차이점이 없었다.

제 4 절 결 언

1. [Zr]:[DEHPA] = 1:7.8 일때 87.3%의 Zr-DEHPA가 만들어 졌다. Zr-DEHPA의 적외선스펙트럼을 보면 DEHPA/dodecane의 1230 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수띠 Zr이 결합되어 있음을 알 수 있다.
2. Zr-DEHPA는 질산용액에서는 매우 안정하였으며, Zr과 Y는 상호 치환반응에 의한 영향이 없었다.
3. 1M DEHPA에 함유된 Zr 농도($\sim 8.7\text{ g/l}$)에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 효과를 보였으며 Eu보다 Am의 상승효과가 크게 나타났다.
4. DEHPA 추출제에 비하여 Zr-DEHPA 추출제가 0.5M~1M 질산에서도 Am과 Eu은 높은 추출율을 나타내었다.
5. Am의 선택적 역추출제의 조건은 0.05M DTPA, 1M 질산, pH=3, 온도 25°C 가 적합하였으며, 이때 Am과 Eu의 역추출율은 각각 30.6%와 3%, Am과 Eu의 상호 분리계수는 14.2 였다.
6. Am 만을 선택적으로 역추출한 후, 유기상에 남아있는 Eu을 6M 질산용액으로 역 추출한 결과 94.4%가 역추출되었다.
7. 1M DEHPA와 1M DIDPA/0.2M TBP의 혼합추출제로 0.5M 질산용액에서 Am과 Eu에 대한 추출실험 결과, 1M DEHPA 보다 1M DIDPA가 Am과 Eu을 잘 추출하였다.
8. 1M DEHPA와 1M DIDPA/0.2M TBP의 혼합추출제로 0.5M 질산용액에서 Am과 Eu을 추출한 유기상을 0.05M DTPA와 1.5M 질산 혼합용액(pH=3)인 역추출제로 Am과 Eu를 역추출할 때 추출의 경우와는 반대로 DEHPA에 대

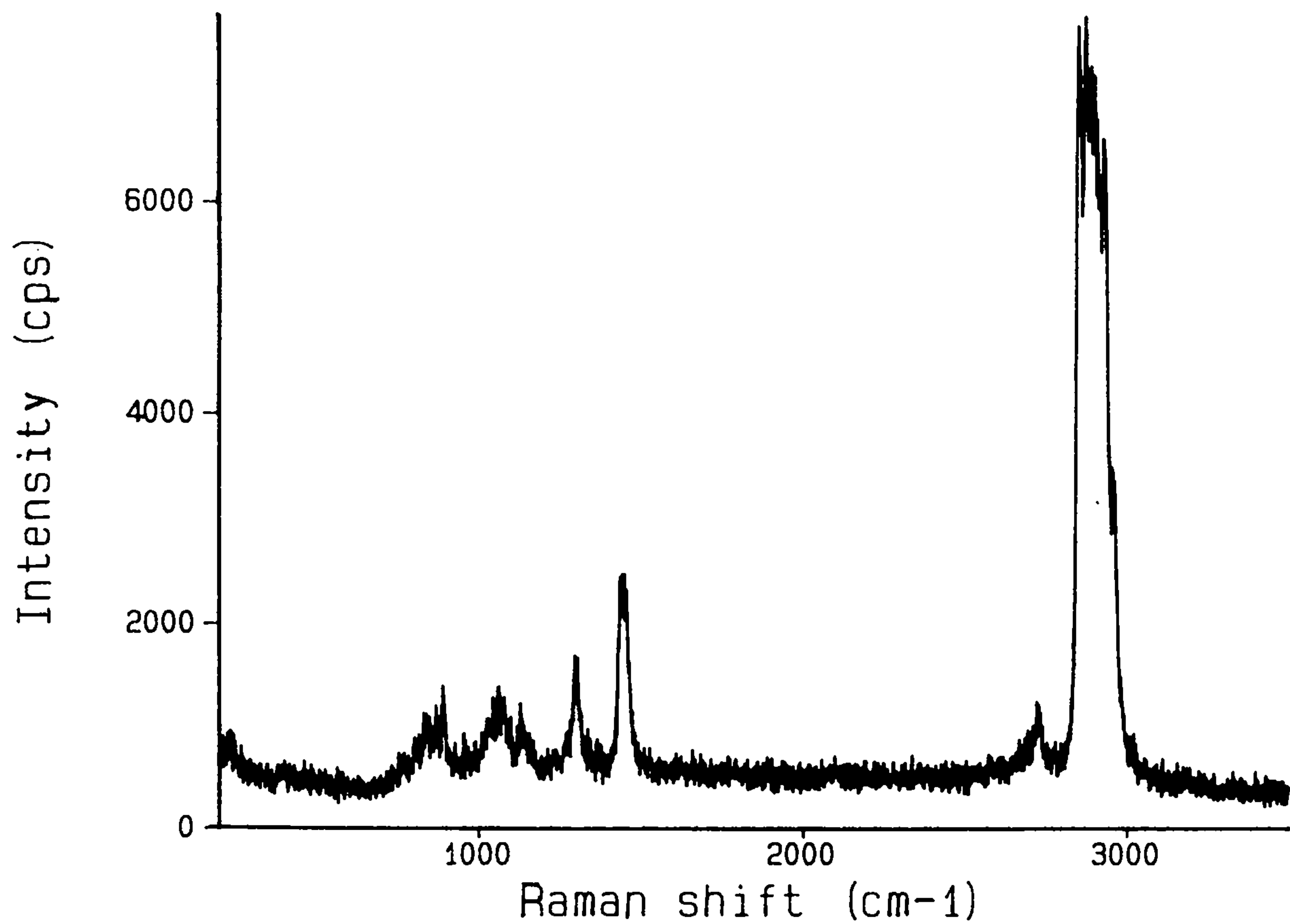


Fig. 4-12 Raman spectrum of Eu in the organic phase of Zr-1M DEHPA/dodecane

한 DIDPA의 함량비가 클수록 Am과 Eu의 역추출율은 낮았다. 그리고 역추출시 온도의 영향을 보면 25℃에서 45℃로 증가시킬수록 온도에 비례하여 Am과 Eu의 역추출율이 증가하였다.

9. 인위적으로 만든 제 3상 생성물(crud)에 대해 열중량 및 열시차 분석, EPMA 분석, X-선 회절분석 및 라만스펙트럼 분석법으로 특성분석을 시도하였으나 정량적인 결과는 얻지 못하였다. 그러나 차기 연구기간에 이에 대한 실험을 계속할 계획이다.

여 백

참고 문헌

1. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo and H. S Park, J. Korean Ind. & Eng. Chem., 7(1), 153(1996).
2. H. B. Yang, J. K. Lim and J. H. Yoo, "Partitioning of minor actinides from rare earths by solvent extraction with DEHPA", 4th OECD/NEA International exchange meeting on partitioning and transmutation technology, 1996. Sep. 11 - 14, Mito, Japan, (1996).
3. B. Weaver, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2233(1968)
4. B. Weaver and R. R. Shoun, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1909(1971)
5. Galaktionov S. V., Muhin I. V., Smelov V. S. and Shesterikov V. N, "Acid zirconium - containing salts of phosphorus-organic acids - The new effective extractants for extraction of transplutonium, rare earth elements and strontium from high-level liquid waste" - personnel communication
6. I. V, Moukhine and V. S. Smelov, "The comparative characteristics of methods partitioning HLW in Russia for transmutation of radionuclides" 4th OECD/NEA International exchange meeting on partitioning and transmutation technology, 1996. Sep. 11-14, Mito, Japan, (1996).
7. N. V. Sistkova, V. Chotivka and J. Mobiusova, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1135(1974)
8. N. A. Plesskaya, O. A. Sinegribova and G. A. Yagodin, Russian J. of Inorg. Chem., 22(6), (1977)
9. D. F. Peppard and J. R. Ferraro, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 275(1959)
10. T. Sato and T. Nakamura, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1081(1971)

11. O. A. Sinegribova, G. A. Yagodin, G. I. Semenov and L. I. Pukhonto,
Russian J. of Inorg. Chem., 20(1), 102(1975)
12. E. S. Stoyanov, V. A. Mikhailov, O. M. Petrukhin, E. V. Shipulo and
G. A. Yagodin, Solvent Extr. Ion Exch., 9(5), 787(1991).

제 5 장 양이온 교환 크로마토그래피에 의한 MA 및 RE 분리, 정제

제 1 절 서 언

고준위 폐액을 각 원소들의 특성과 사용 목적 등에 따라 군분리하는 방법들이 미국 ORNL[1], 일본 JAERI[2-5] 등에서 활발히 연구되고 있으며, 본 연구팀에서도[6-8] 군분리공정 개발을 위해 지속적인 연구를 수행하고 있다. 고준위폐액 중 Am, Cm 등의 3가 MA(minor actinide)와 RE(rare earths) 원소들은 그 화학적 성질이 매우 비슷하여, 용매추출이나 옥살산 침전법등에 의해 기타 핵분열생성물(fission products)로부터 이를 먼저 분리하는 군분리 공정들이 많이 제시되었다. 공분리된 RE와 MA들을 상호분리하거나 또는 분리된 MA를 정제하는 것은 원소들의 특성 상 많은 어려움이 있는데 통상 용매추출과 양이온 교환 크로마토그래피 방법이 주로 사용되어 있다.

양이온 교환 크로마토그래피 방법에 의한 원소들의 상호분리 및 정제시에는 이온 교환체의 선택도가 매우 중요하다. 일반적으로 원소들이 양이온 교환체에 흡착될 때는 산화수가 증가함에 따라 친화도가 증가하는 경향을 나타내며, 질산이나 염산, 황산 등의 산분위기에서 RE 원소와 MA 원소들의 분배계수는 산 농도가 낮아질수록 매우 급속히 증가하는 경향을 보인다.[9] 그러나 이들은 비슷한 성질을 갖는 대응이온(counter ion)들로서 양이온 교환수지에 대한 선택도 차이는 매우 작다. 이런 경우 양이온 교환 크로마토그래피에 의한 분리는 어렵게 된다. 그러나 산화수 상태에 따라서 혹은 같은 산화수 상태에서도 RE 원소들이나 MA 원소들에 대해 특별하게 선택도를 증가시킬 수 있다면 상호분리도를 증가시킬 수 있다. 이와 같이 이온교환 선택도를 증가시키고 조정하는 효과적이고 유용한 방법이 착화제(complexing agent)의 사용이다.

일반적으로 착화제 음이온(complexing anion)이 있을 때 양이온 교환체는 약한 착물을 만드는 양이온에 더 큰 친화력(affinity)을 갖는다. 여기서 양이온의 착물생성 정도는 착물생성상수(complex formation constant)와 자유착화제 음이온(free complex anion)의 농도에 의해 결정된다. 양이온 교환 크로마토그래피 분리에서 착화제 음이온이 용리제로서 공급된다. 즉, 탑에서의 자유 음이온(free anion) 농도는 용리제의 조성에 따라 달라질 수 있다. 여기서 가능한한 최적의 분리계수가 얻어질 수 있도록 탑에서의 자유음이온 농도를 조정하는 것이 중요한 데, 이 농도에 따라 치환전개(displacement development)와 용리전개(elution development)가 일어날 수 있으므로 어떤 제한된 범위에 있어야만 한다.

이상에서와 같이 착화제 사용에 의한 이온교환 크로마토그래피는 RE와 MA 사이의 착물생성상수 차이를 크게 함으로써 상호분리나 정제 등에 사용될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 양이온 교환 크로마토그래피 방법을 이용하여 3개의 RE와 MA를 상호분리, 정제하는 연구를 수행하였다. 양이온 교환체로 Dowex 50Wx8-200을, 용리제로 DTPA를 선정하였다.

제 2 절 양이온 교환 크로마토그래피 개요

이온교환 수지탑에 흡착되어 있는 이온 A를 용리액 BY에 의해 용리시키는 경우, A와 B 이온 사이 경계(boundary)의 예리함(sharpness)은 평형, 이온교환 속도 그리고 조업조건 등에 따라 달라질 수 있다. A와 B 두 이온이 존재할 시 이온교환 평형은 B 이온이 더 큰 친화력을 갖는 경우에는 "favorable" 하다고 하고, 탑내 초기에 존재한 A 이온의 친화력이 더 큰 경우에는 "unfavorable" 하다고 한다. 여기서 주입되는 대응이온이 이온 교환체에 보다 더 큰 친화력을 갖는다면 그 경계는 더 예리해 진다.

Favorable과 unfavorable한 평형은 매우 다른 형태의 경계를 가질 수 있다. 평형이 favorable한 경우는 이온 A가 이온 B에 의해 대치되면서 곧

경계가 휩싸이게 된다. 비슷하게 이온 B는 이온교환탑을 따라가면서 경계를 만들어 갈 것이다. 이와 같이 평형이 favorable 한 경우에는 경계가 점점 더 명확해 지는 경향을 갖게 되는데, 이를 “self-sharpening”이라 한다. 정상상태에 이르러서는 경계 형태는 탑 길이에 따라 더 이상 변하지 않게 된다. 일반적으로 수지에 대한 B 이온의 친화력이 클 수록 더 빨리 일정한 형태의 경계가 얻어질 수 있다. 이와 같이 self-sharpening 경계를 나타내는 용리 형태를 치환전개라 부른다.

반대로 평형이 unfavorable 한 경우 상황은 정 반대가 된다. 이온 A는 수지탑에 더 남아 있으려고 할 것이고, 이온 B는 더 빨리 통과하려고 할 것이다. 따라서 두 이온의 경계는 더욱 더 퍼질려고 할 것이다. 이때 경계는 “non-sharpening”이 된다고 말한다. 여기서 용액의 이동거리가 증가하면 할 수록 경계의 퍼짐은 더 증가하게 되고, A의 친화력이 크면 클수록 그와 비례하여 경계가 퍼지려고 하는 경향은 커질 것이다. 이와 같이 non-sharpening 경계 형태를 나타내는 경우를 용리전개라 한다.

이상에서와 같이 양이온 교환 크로마토그래피에서는 용리 방법에 따라 용리전개와 치환전개로 크게 두가지로 나눌 수 있다. 용리전개는 총 이온 교환수지탑 용량과 비교하여 매우 작은 양을 분리할 때 적용될 수 있으며, 많은 양의 처리에는 이온교환 수지탑이 커지기 전에는 적당하지 않아, 지금까지 실험실에서 분석용이나 연구목적 대상원소의 분리 등 주로 한정적으로 사용되어 왔다. 그러나 치환전개는 많은 양의 취급에 적용될 수 있는 장점이 있다.[10-14]

1. 용리전개

용리전개에서 대응이온 B,C,D를 상호분리하는 경우를 보면, 우선 혼합물이 수지탑에 흡착된 후, 혼합물의 이온들 보다 수지에 대해 더 낮은 친화력을 갖는 용리제 AY를 사용하게 된다. 대응이온 A는 혼합물들의 대응이온들이 더 강하게 흡착되어 있으므로 수지탑은 그냥 통과하려 할 것이다.

그러나 B,C,D는 A가 탑을 통과함에 따라 영향을 받아 탑 내를 이동하게 된다. 물론 그 이동속도는 A보다는 느리며, 수지에 대한 친화력이 가장 큰 이온들이 가장 느릴 것이다. 혼합물들은 다른 속도로 이동함에 의해 최종적으로 B,C,D를 포함하는 각각의 밴드들이 나타나게 된다. 또한 이 밴드들은 non-sharpening 경계를 가지며 탑 아래로 갈수록 점점 더 넓어지려고 한다. 최종적으로 B,C,D는 출구에서 A를 포함하여 분리되게 된다.

Citric acid, lactic acid, glycolic acid, malic acid, α -hydroxyisobutylic acid 등 여러 α -hydroxycarboxylic acid 등이 RE와 MA 원소분리에 주로 사용되어 왔으나, 분리계수와 분리효율 측면에서 α -hydroxyisobutylic acid가 가장 많이 이용되어 왔다. α -hydroxycarboxylic acid들은 용리전개 조건을 이루어, 매우 적은 양의 분리에 적당한 착화제이며, 통상 RE나 MA의 용리 시 원자번호가 큰 원소들이 먼저 용리하게 된다.[15]

2. 치환전개

이온교환 수지탑에서 대응이온이 A,B,C,D 형태인 혼합물을 용리제 EY로 용리시킬 때, 수지에 대한 선택도 즉, 친화력이 $A < B < C < D < E$ 와 같은 순서를 갖을 때 치환전개를 하게 되어 수지탑 내에서 대응들은 self-sharpening 경계를 가지게 된다. 혼합물들이 흡착된 부분에서 D 이온들은 윗부분에, 낮은 친화력을 갖는 B는 아랫부분에 많이 흡착되어 있다. 따라서 각 이온들은 선택도 순서에 따라 대응이온들 각각의 밴드로 분리된다. 이 밴드들 사이에 self-sharpening 경계들이 있게 되며, 이 밴드와 경계들은 간격없이 서로 따르게 되고, 같은 속도로 움직이는 정상상태에 도달하게 되며, 모든 원소들에 대해 같게 된다.

Aminopolycarboxylic acid들은 α -hydroxycarboxylic acid들 보다 더 높은 음전하를 가지며 여러자리 착물(multidentate complex)을 형성하는 경향이 있고, 그 착물은 일반적으로 α -hydroxycarboxylic acid 착물 보다는 생성상수가 금속이온 전하밀도 변화와 입체효과 등으로 인한 금속이온의

이온 반지름 변화에 더 민감하게 반응한다. 이로 인해 α -hydroxycarboxylic acid 보다는 이온교환 분리계수가 보통은 더 크게 나타날 수 있다. 그러나 원자번호와 금속이온 반지름에 따른 입체효과와 금속이온 전하밀도의 변화는 상승효과와 더불어 경쟁적 효과도 나타날 수 있다.[15]

EDTA, H₄EDTA, DTPA 등 Aminopolycarboxylic acid는 barrier 이온으로서 H⁺ 이온을 사용하면 충분한 용해가 이루어지지 않는 경우가 있는데, 이런 경우에는 Cu⁺², Zn⁺² 등이 사용될 수 있다. Aminopolycarboxylic acid 들은 양이온 종(species)들의 생성 그리고 금속이온의 배위자수 변화 등과 관련된 여러 영향들 때문에 이들 착화제들과 관련한 양이온 교환 평형은 매우 복잡하다. 따라서 pH에 따른 분리계수 변화를 어느 정도 예측할 수 있을지라도 그 계산은 단순히 착물 안정도상수(complex stability constants)를 사용하여 대략적인 값을 구할 수 있을 뿐이다.[11,16]

양이온 교환 크로마토그래피에서 용리제로 질산, 염산 등을 사용하는 경우, 각 원소간의 분배계수 값 차이가 매우 적어 상호분리가 잘 일어나지 않지만, 착화제를 사용하는 경우 보다 좋은 상호분리 결과를 얻을 수 있다. 치환전개에서 지금까지 사용되어온 EDTA, NTA, DCTA, DTPA 등을 사용하여 RE 및 MA의 상호분리할 시 원소들간의 안정도 상수 값 차이가 크면 클수록 유리하게 될 것이다.

Fig.5-1은 여러 Aminopolyacetic acid 들에 대한 안정도 상수들을 나타낸 것으로, [16,17] 일반적으로 금속이온들에 대한 분리계수는 아래와 같이 표현된다.[18]

$$\alpha_B^A = \frac{K_A}{K_B} \quad (1)$$

여기서 K_A, K_B는 금속이온과 착화제 간의 안정도 상수이다.

흡착된 A와 B는 일정거리를 진행하게 되면 정상상태에 도달하여 A와 B로 분리가 이루어진다. 이 때 경계가 정상상태에 도달하기까지 필요한 밴

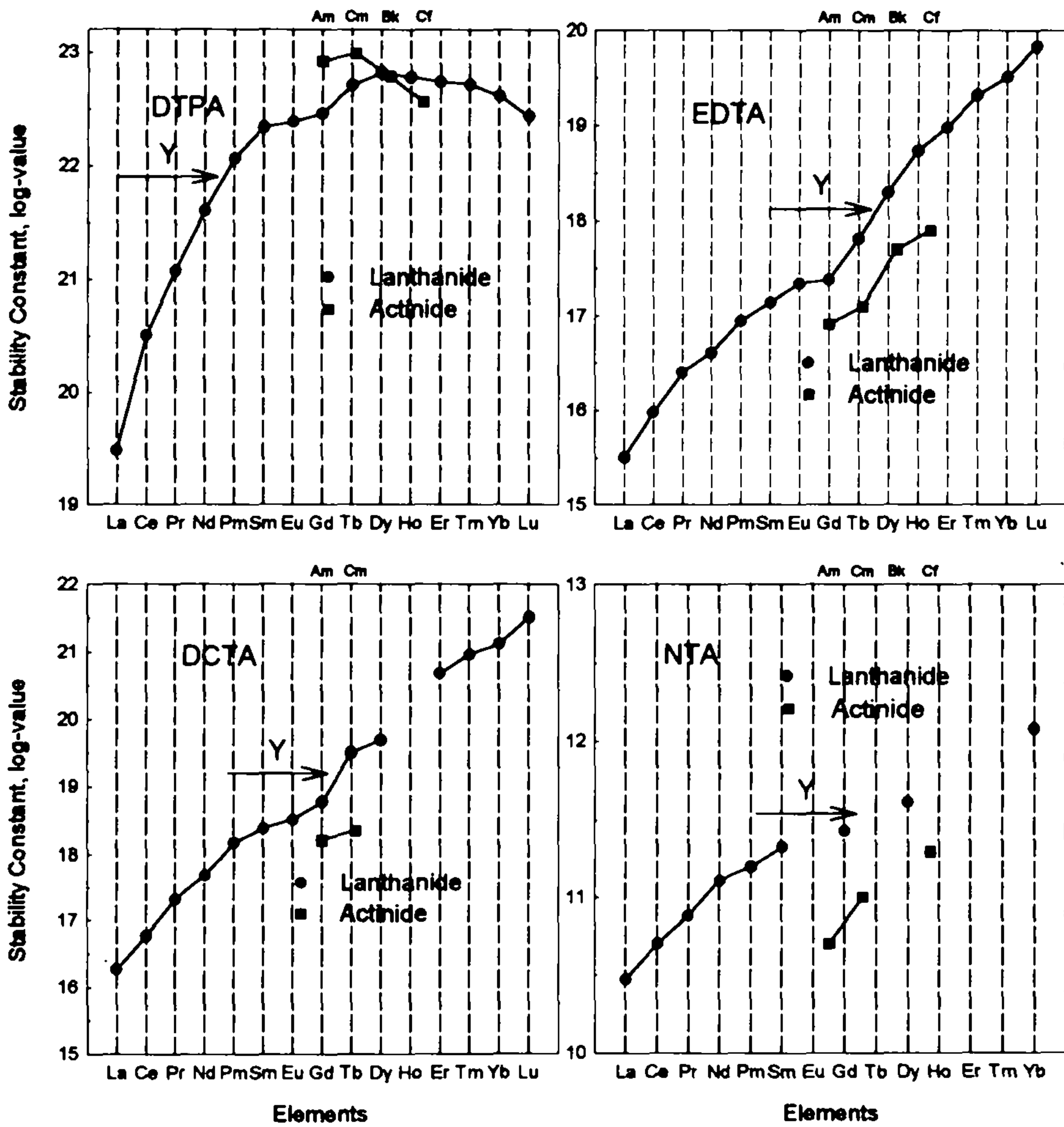


Fig.5-1 Stability constants of the complexes formed between lanthanide or actinide and aminopolyacetic acid

드의 최소 수는 아래와 같은 식에 의해 계산될 수 있다.[19]

$$\gamma_{A,B} = \frac{1 + (\alpha_B^A - 1)N_o}{(\alpha_B^A - 1)} \quad (2)$$

여기서 N_o 는 혼합물에서 성분 A의 분율이다.

그리고 두 성분 A와 B의 밴드사이의 겹침(overlap)밴드는 아래식에 의해 결정될 수 있다. [20]

$$L = \frac{h}{\log \alpha} \log\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3)$$

여기서 L = 겹침밴드의 길이,

h = 이룬 단의 높이,

R_1, R_2 = 두성분의 앞과 뒷 부분에서 두 성분간의 농도비이다.

이들 안정도 상수를 근거로 하여 분리계수를 계산할 수 있을 뿐만 아니라 용리순서도 예측이 가능하다. DTPA의 경우 RE 원소들에 대해 La에서 부터 원자번호가 증가함에 따라 안정도 상수가 급격히 증가하다가 Gd 이상에서는 매우 작은 기울기와 함께 약간의 감소하는 경향도 나타내고 있다. 그러나 EDTA와 DCTA, NTA는 원자번호가 증가함에 따라 안정도 상수가 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있다.[19] Table 5-1은 안정도 상수로 부터 Gd를 기준으로 하여 구한 분리계수 값을 나타낸 것이다. 이 값들로 볼 때 경 RE 원소(La-Gu)들을 상호분리하기 위해서는 DTPA가 가장 좋은 용리제로 생각할 수 있다.[21-22] 그러나 중 RE 원소(Tb-Lu)들에 대해서는 DTPA는 적당한 용리제가 아님을 쉽게 예측할 수 있다.[23] 그러나 EDTA, DCTA는 중 RE 원소들에 대해서 DTPA보다 유리함을 볼 수 있다. 용리순서는 안정도상수와 밀접하게 관계되어 일반적으로 원자번호가 증가함에 따라 가장 먼저 용리된다. 그리고 Wheelwright[18,24]는 용액의 각 조건에서 RE와

Table 5-1 Separation factors of rare earth elements relative to Gd, α_{Gd}^M , on Dowex-50 in the presence of several complexing agents.

Element	DTPA	EDTA	HEDTA	DCTA	NTA
La	955	75	75.86	323.6	9.12
Ce	91.2	86	10.47	102.3	5.37
Pr	24.5	25.11	5.13	28.84	3.55
Nd	7.24	9.55	2.45	12.3	2.09
Pm	2.51	5.89	1.48	3.98	1.70
Sm	1.32	1.74	0.89	2.46	1.26
Eu	1.17	1.1	0.78	1.82	
Gd	1	1	1	1	1
Tb	0.56	0.37	1	0.186	
Dy	0.44	0.12	1.05	0.12	0.661
Ho	0.48	0.044	1.096		
Er	0.52	0.025	0.851	0.0123	
Tm	0.55	0.0115	0.525	0.0065	
Yb	0.69	0.0074	0.288	0.0045	0.224
Lu	1.05	0.0036	0.204	0.0018	
Y	2.57		4.074		

MA에 대한 용리 순서를 아래와 같이 발표하였다.

< 0.012M EDTA at pH 8.5, and 60°C >

Zn^{+3} , Al^{+3} , Y^{+3} , Gd^{+3} , Eu^{+3} , Sm^{+3} , Pm^{+3} , Nd^{+3} , Pr^{+3} , Ce^{+3} , La^{+3}

< 0.03M HEDTA at pH 5.0, and 60°C >

Zn^{+3} , Al^{+3} , Gd^{+3} , Eu^{+3} , Sm^{+3} , Y^{+3} , Pm^{+3} , Nd^{+3} , Pr^{+3} , Ce^{+3} , La^{+3}

< 0.05M DTPA at pH 6.5, and 60°C >

Zn^{+3} , Pb^{+2} , (Dy^{+3} - Ho^{+3} - Er^{+3}), Gd^{+3} , Eu^{+3} , Sm^{+3} , Y^{+3} , Pm^{+3} , Nd^{+3} , Pr^{+3} , Ce^{+3} , La^{+3}

 ↑ ↑
 Cm^{+3} Am^{+3}

< 0.105M NTA at pH 6.4, and 60°C >

Zn^{+3} , Y^{+3} , Gd^{+3} , Eu^{+3} , Sm^{+3} , Pm^{+3} , Nd^{+3} , Pr^{+3} , Ce^{+3} , La^{+3}

 ↑ ↑
 Cm^{+3} Am^{+3}

0.05M DTPA, pH 6.5에서 Cm과 Am은 RE의 Dy, Ho, Er 혹은 Tb과 거의 같이 용리하게 된다. 이로부터 이온교환 크로마토그래피에 의해 Am, Cm 등의 MA를 분리하고자 할 때, 치환전개에 의해서는 다소 많은 양의 취급을 통해서만 원하는 순수한 것을 얻어낼 수가 있고, 항상 겹치는 밴드가 존재하게 됨으로 해서 여건상 MA 원소들을 미량 취급할 수 밖에 없어 DTPA를 사용하여 치환전개 실험을 하는 경우에는 Er이나 Dy이 Am과 Cm의 대체원소로서 사용될 수 있음을 생각할 있다.

제 3 절 실험

1. 분배계수 측정

본 연구팀의 용매추출 공정에서 사용되는 역추출 용액은 DTPA 0.05M/Lactic acid 1.5M 로서 pH는 대략 3.0~3.5 정도이다. 이 조건에서 MA와 RE 원소들의 양이온 교환체에 대한 분배계수는 매우 낮다. 용매추출법에 의해 분리되는 MA(Am, Cm) 중에는 RE 원소의 일부(Eu, Gd 등)가 포함되므로, 양이온 교환 크로마토그래피에 의해 정제하는 경우 먼저 이온 교환체에 흡착시키게 되는 데 이를 위해 분배계수를 측정할 필요가 있다.

양이온 교환수지는 강산성 양이온 교환수지로 DVB(divinylbenzene)의 crosslinking 정도가 8%이고, 크기가 100~200mesh인 Dowex 50Wx8-200을 사용하였다. 실험을 위해 20ml 바이얼에 건조된 수지 약 100mg을 Nd, Sm, Eu, Gd, Y 원소들이 각각 함유된 DTPA 0.05M/Lactic acid 1.5M 용액 10ml와 같이 넣고 하루 이상 교반하였다. pH는 pH 측정기(ORION 940)로 측정하면서 25% NH₃를 사용하여 조절하였다. 이때 pH 범위는 0.3~2.5였다. 평형도달 후 용액 중 RE 원소 농도는 ICP-AES를 사용하여 분석하였다.

2. 치환전개 용리실험

본 연구에 사용된 양이온 교환수지는 분배계수 실험에서와 같은 Dowex 50W x 8-200 을 사용하였다. 처리 건조된 양이온 수지는 물에 담가 팽윤이 일어나도록 하고, 탑 내에 공기가 들어가는 것을 방지하기 위해 증류수에 담긴 상태로 탑에 충전시킨다. RE 원소들은 RE nitrate 수화물을 증류수에 녹여 0.25M의 모액을 만들어 사용하였다. 그리고 Barrier 이온으로 Zn²⁺가 사용됨으로 해서 0.5M Zn(NO₃)₂ 용액을 만들었다. 본 연구에서 사용된 용리제는 DTPA(Aldrich사 제품 97%)로서 농도가 0.05M 이 되도록 DTPA 를 정량한 후, 암모니아수를 사용하여 pH 측정기(ORION 940)로 측정하면서 pH가 6.5가 되도록 용액을 제조하였다. 따라서 용액 중의 DTPA는 암모늄염의

형태가 된다.

치환전개 실험에 사용된 실험장치도를 Fig.5-2에 나타내었으며, 이온교환 수지탑은 흡착탑과 용리탑의 두 가지로 구분되도록 하였다. 흡착탑은 흡착길이 22.2cm로 내경이 6.6mm와 10mm의 두 가지를 사용하였으며, 용리탑은 내경이 모두 6.6mm이고, 높이는 97.2mm 하나, 47.2mm 두개의 총 3개로 구성되어 있다. 실험조건에 따라서 흡착탑과 용리탑을 각각 선정하여 전체 용리탑의 길이를 조정하였으며, 각 탑 사이의 연결은 3-way 밸브 및 1/16" 튜브를 사용하여 연결하여 상온에서 수행하였다. 실험은 먼저 질산 1M로 탑을 씻어내고 다시 증류수로 질산을 세척하였다. 그리고 시료는 peristaltic pump를 사용하여 약 3ml/min의 유량으로 흡착탑을 통과시키면서 흡착시켰다. 흡착실험에 사용된 용액은 용매이송펌프(Young-Lin M930 HPLC Pump)를 사용하였으며, barrier 이온으로 Zn^{+2} 이온을 사용함에 따라 0.5M $Zn(NO_3)_2$ 용액 약 50ml를 우선 흡착탑에 통과시켰고, 다음으로 DTPA 0.05M 용액을 통과시켰다. 이때 유량은 전 용리실험에 대해 1ml/min로 고정시켰으며, 일정량의 DTPA 용액이 마지막 탑을 나오게 되면, 분획분취기(fractional collector)에 의해 용리되는 용액을 받았다. 분획분취기에서 받은 용액들의 농도분석은 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP Model: Jobinyvon JY38 plus)를 이용하였다.

제 4 절 실험 결과 및 고찰

1. 분배계수

일반적으로 강산성 양이온 교환체에 대한 금속이온들의 분배계수 값은 산 농도가 감소함에 따라 증가한다. Fig.5-3에는 Strelow 등[9]이 구한 질산농도에 따른 RE 원소의 분배계수 값 및 용매추출 공정에서 역추출 용액으로 사용되는 DTPA 0.05M/Lactic acid 1.5M 용액의 pH 0.3~2.5 범위에서 실험적으로 구한 RE 원소의 분배계수 값을 나타내었다. 질산농도 0.5M 이

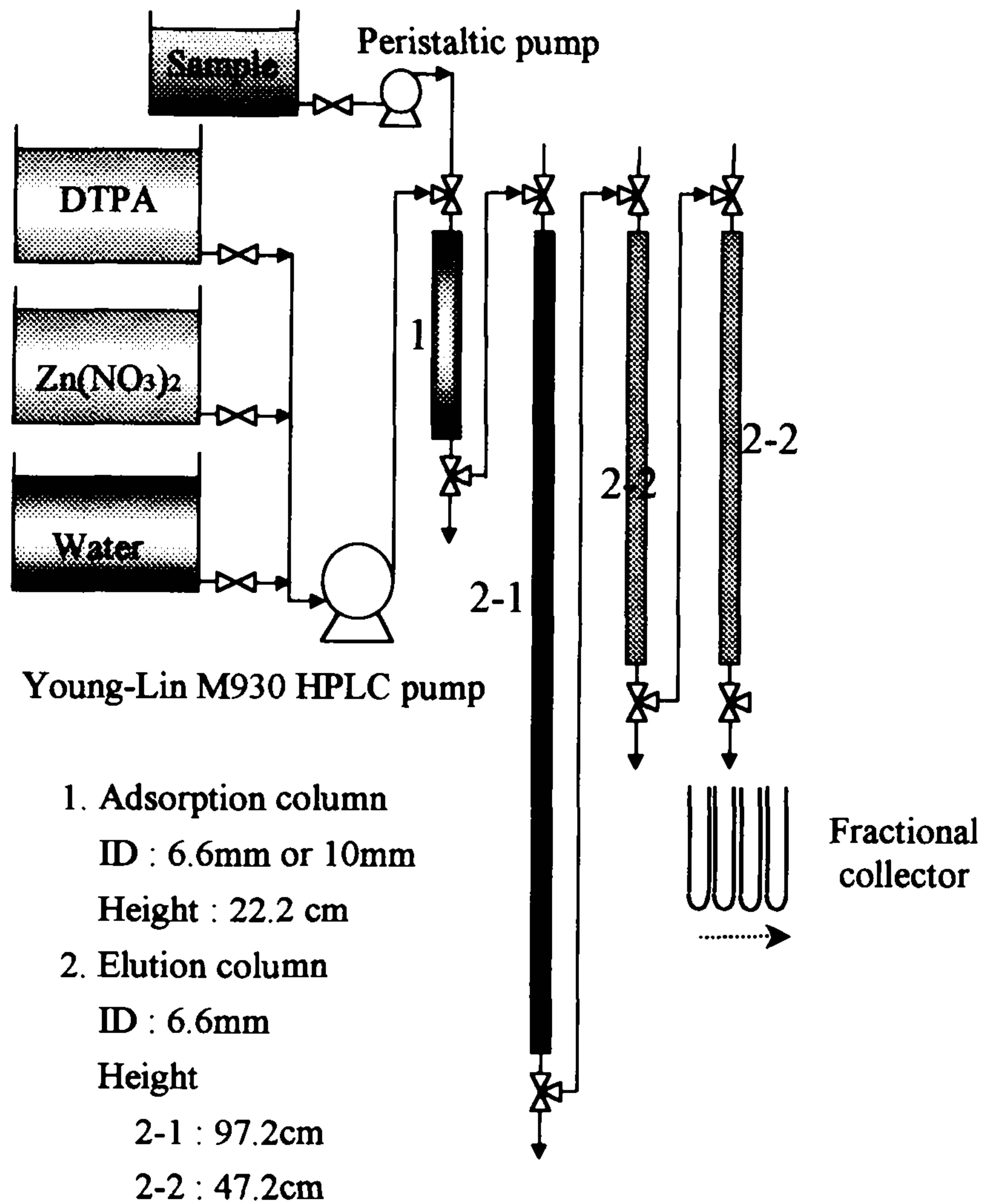


Fig. 5-2 Experimental apparatus for displacement development.

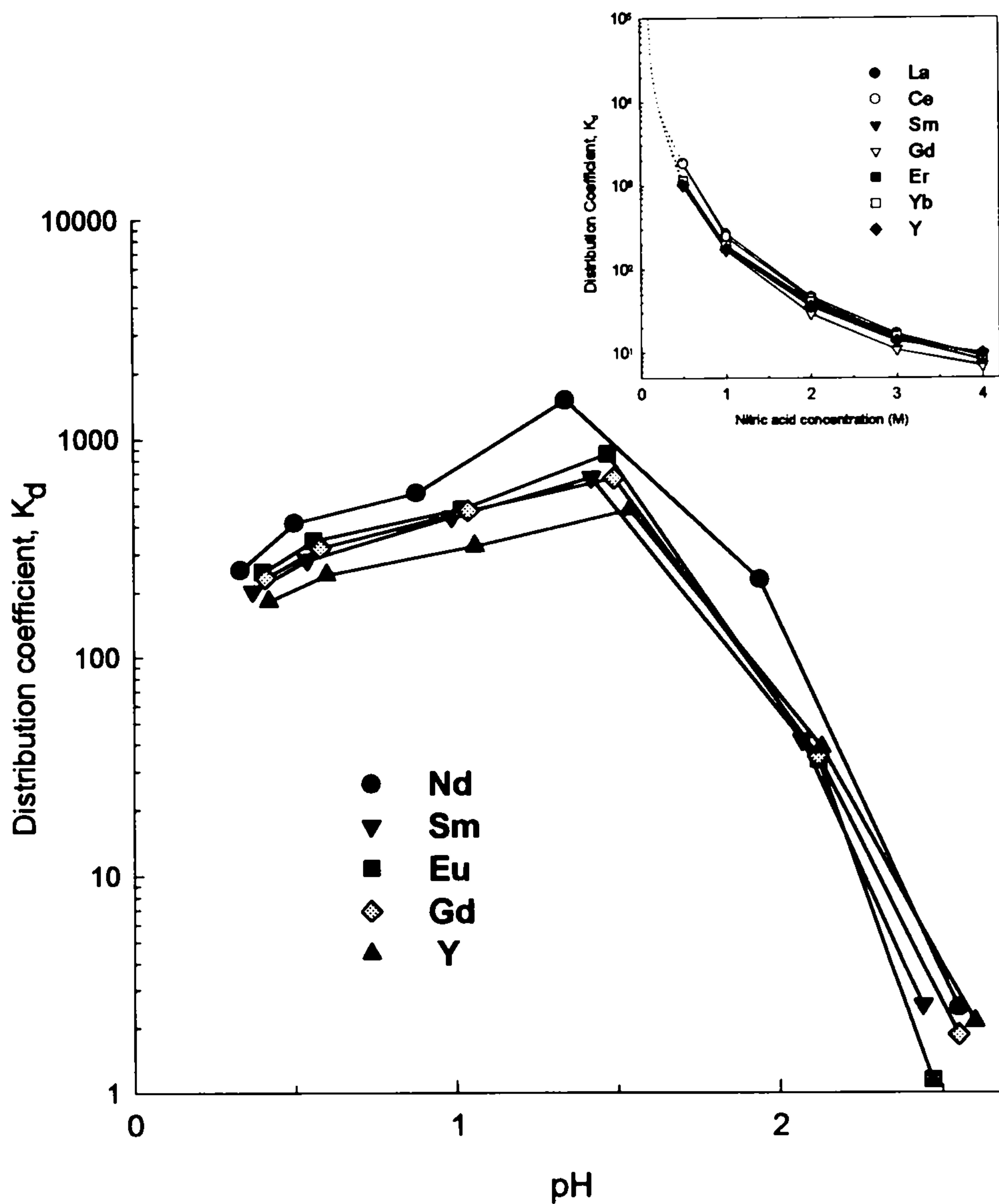


Fig.5-3 Distribution coefficients of Nd, Sm, Eu, Gd, and Y with pH by Dowex 50x8 at 0.05M NH_4DTPA /1.5M lactic acid.

하에서의 Dowex 50 에 대한 분배계수 값은 1,000 이상이며, DTPA 0.05M/Lactic acid 1.5M 용액에서는 pH가 감소함에 따라 이들 원소들의 분배계수는 증가하다가 약 pH 1.3 부근에서 최대값을 나타내고 있다. 이는 Haug [25]가 0.05M DTPA/1.0M Lactic acid에서 Am^{3+} 에 대해 최대의 분배계수 값을 보이는 pH 0.9~1.0 보다는 약간 큰 값이다.

2. 치환전개 용리

Fig.5-4는 Nd와 Eu 두 원소에 대한 DTPA를 사용한 치환전개 실험결과가 나타나 있다. 이 때 사용된 이온교환 탑은 내경 6.6mm, 높이 22.2cm의 흡착탑과 같은 내경과 높이 97.2cm의 용리탑으로 구성되었으며, 용리액은 DTPA 농도 0.05M, pH 6.5 였다. 흡착은 Nd와 Eu가 같은 양으로서 5cm씩 총 흡착밴드는 10cm 이었다. 따라서 용리에 사용된 탑의 총길이는 약 107cm가 되었다. Eu는 DTPA 용액부피 약 460ml에서 용리되기 시작하여 485ml 부근에서 최대값을 보이고 있으나, 흡착 밴드가 5cm일 때 농도가 일정하게 되는 평평(plate)한 부분이 나타나지 않았다. 따라서 실제로 용리될 수 있는 최대 Eu 농도를 정확하게 확신하기는 어려운 점이 있다. 이는 Nd의 경우에서도 비슷하게 생각할 수 있다. 흡착탑에서 용리 전에 흡착된 Eu와 Nd의 총량은 3.04 meq으로 용리된 각각의 용액으로부터 계산된 전체 양 3.1 meq와 잘 일치하였다.

Fig.5-5에는 동일조건에서 수행한 La, Nd, Eu, Gd, Y 등 다섯 원소의 치환전개 결과가 나타나 있다. 앞서 DTPA에 대해 제시한 용리순서와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 흡착밴드 길이는 각 원소들에 대해 2cm씩 총 10cm였다. 여기서 Gd와 Eu의 경우 상호분리가 일어나지 않고, 거의 동시에 용리되고 있는 것으로 나타나는데, 이는 Kelley[26]가 0.05M DTPA, pH=3.0으로 용리하였을 때 Gd과 Eu가 동시에 용리된 것과 비슷한 결과이다. 즉, DTPA에 의한 Eu와 Gd의 상호분리가 매우 어렵다는 것을 의미한다

Fig.5-6은 원소들의 흡착밴드가 다소 다른 경우에 대한 용리실험의 결과

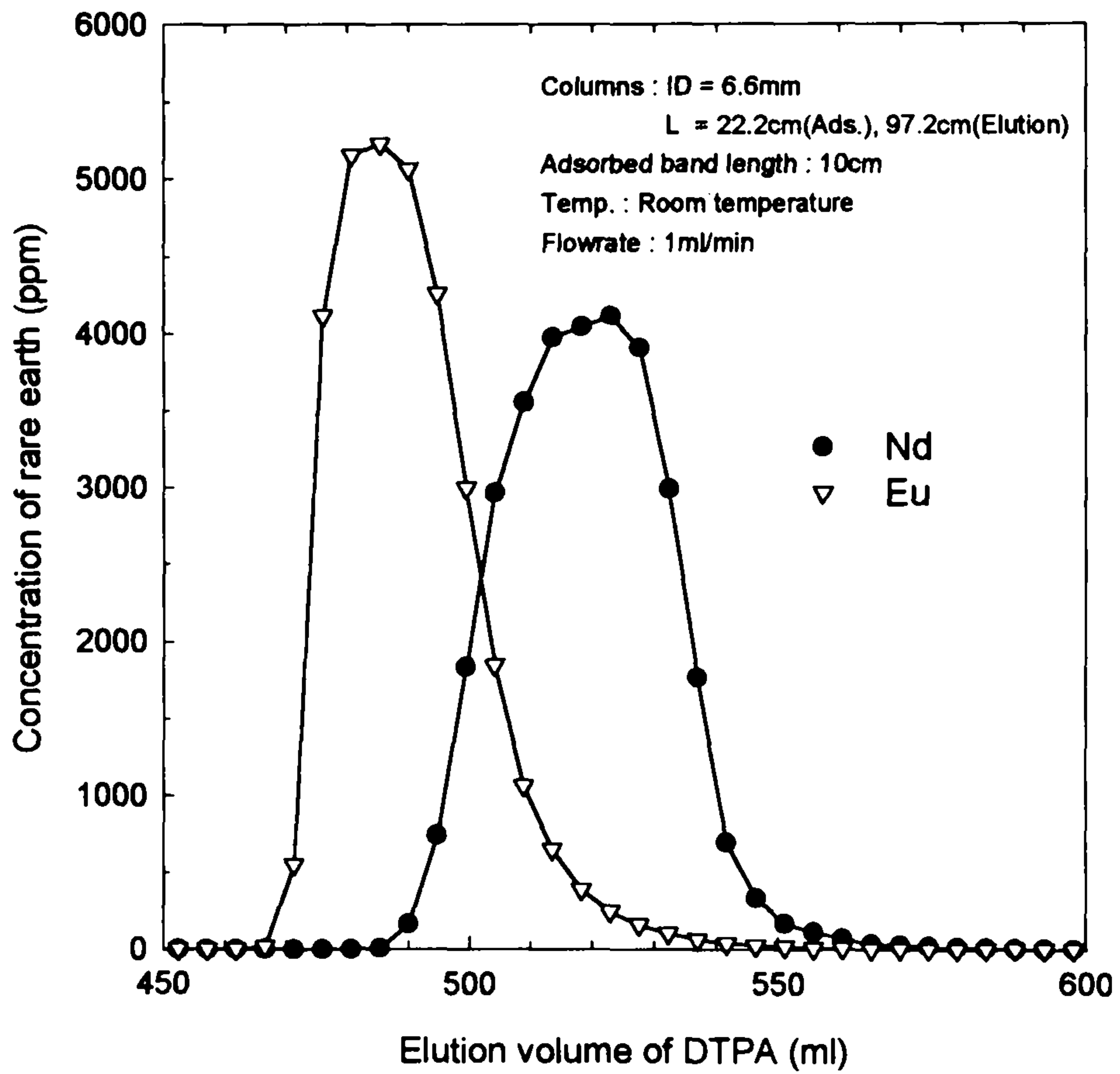


Fig.5-4 Elution curves of Nd, and Eu at [DTPA]=0.05M, pH=6.5

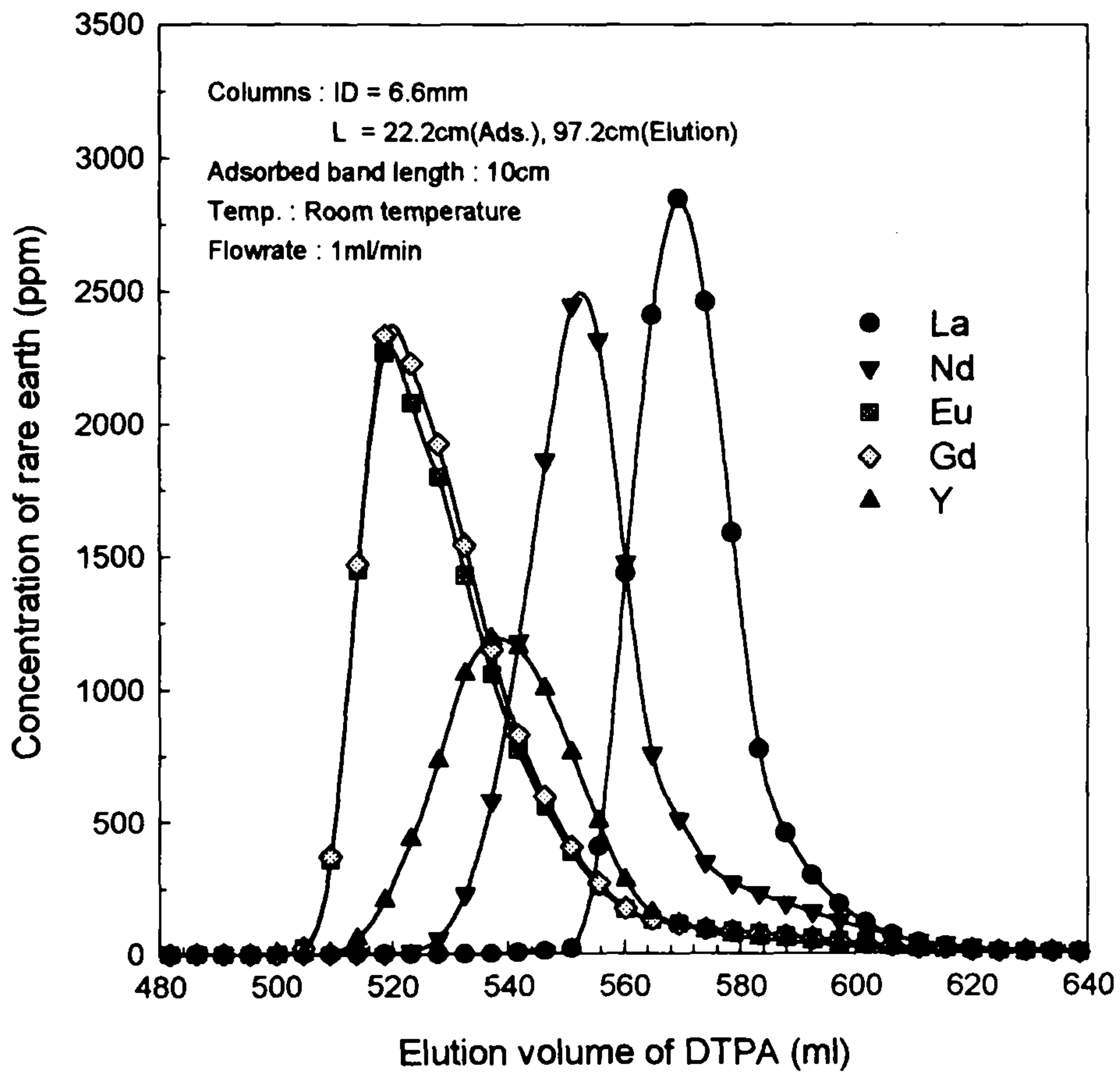


Fig.5-5 Elution curves of La, Nd, Y, Eu, and Gd at [DTPA]=0.05M, pH=6.5 (Adsorbed band length : 10cm, ID : 6.6mm)

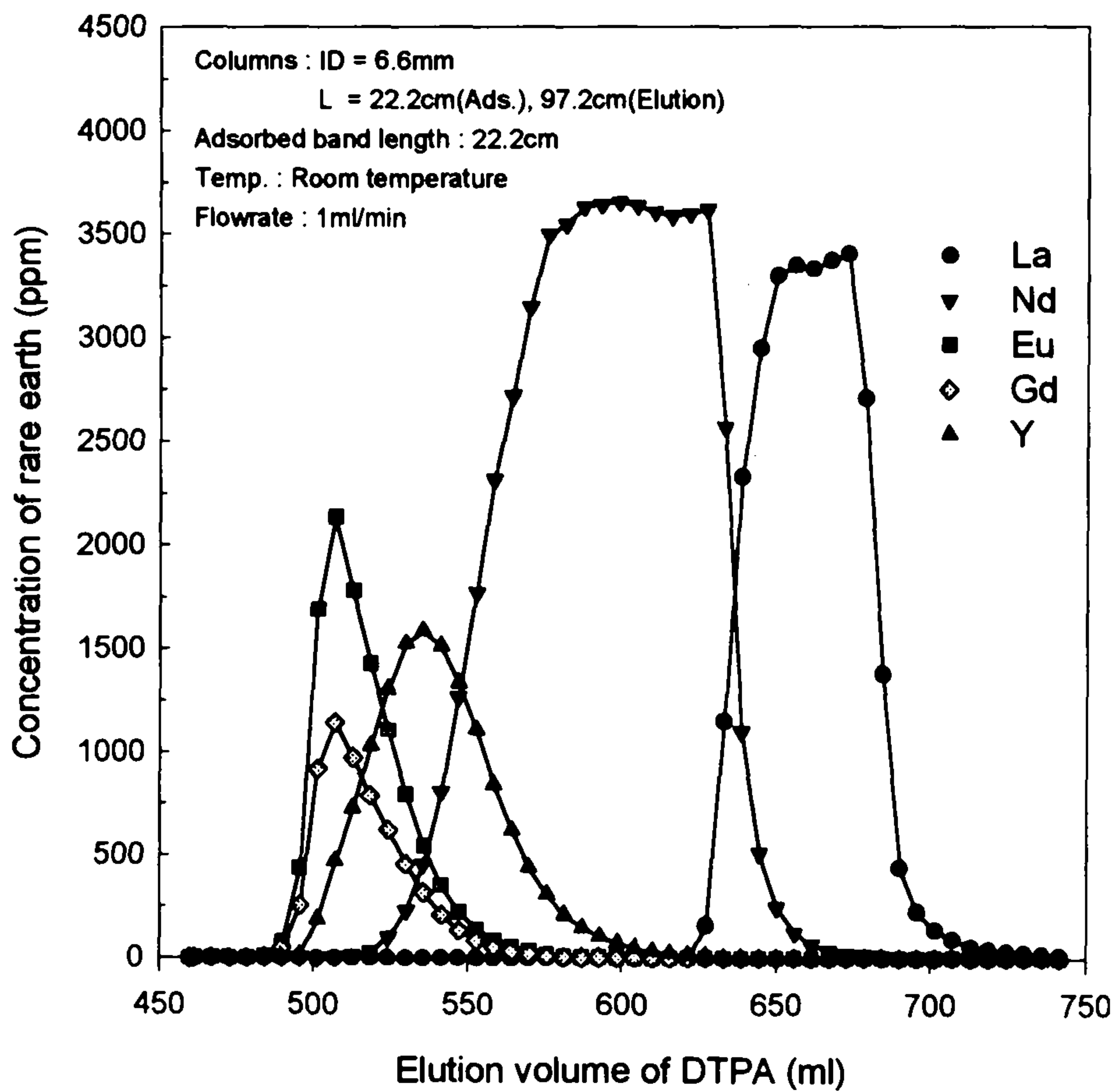


Fig.5-6 Elution curves of La, Nd, Y, Eu and Gd at [DTPA]=0.05M, pH=6.5 (Adsorbed bend length : 22.2cm, ID : 6.6mm)

이다. 여기서 흡착밴드 길이는 22.2cm였으며, 용리를 위해 사용된 탑 길이는 97.2cm가 된다. Eu의 경우 앞서 Fig.5-5에서와 같은 흡착밴드 길이를 가지고 있다. 따라서 흡착에서 모든 원소들의 총 흡착밴드 길이가 다른 경우를 상호 비교하여 볼 수 있을 것이다. 두 경우 Eu 전체를 용리시키기 위해 필요한 DTPA 양을 비교하면(Eu 최대농도 0.5%에 해당되는 농도의 용리 기준) 흡착밴드 길이가 10cm에서 105ml, 흡착밴드 길이 22.2cm에서 100ml로서 비슷하게 나타나고 있다. 따라서 치환전개에서 정상상태가 되는 경우 흡착밴드 길이가 같으면, 같은 용리 형태를 나타냄을 간접적으로 확인할 수 있다. Y에 대해서 위의 두 실험결과를 살펴보면, 다른 원소들보다 다소 넓게 퍼지는 용리 곡선을 보여주고 있음을 볼 수 있다.

Fig.5-7은 동일조건 및 원소들에 대해 흡착밴드와 용리 탑 길이를 증가시켜 실험한 결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서 원소들의 용리되기 시작하는 점을 잘못 예측한 결과로 인하여, DTPA 부피 990ml 이하에서 Eu, Gd, Y 원소들의 수집이 이루어지지 못했다. Nd와 La 원소들의 밴드길이는 각각 9.18cm였다. 여기서 두 원소가 겹치는 부분을 빗금으로 나타내었다. 실험 결과로부터 이들의 상호분리 정도를 1% 이하로 할 때 겹침부분의 밴드길이를 계산한 결과 Nd에 대해 0.79 cm, La에 대해 1.6 cm로 전체 2.39cm로 계산되었다. 이와 같은 겹침 정도를 갖는 경우, Nd는 Y와 La가 1% 이하 함유된 즉, 흡착된 전체 Nd의 약 60%를 회수할 수 있는 것으로 나타났다.

Fig.5-8은 Fig.5-7에서와 같은 실험조건에서 La, Y대신 Tb, Dy 두 원소가 흡착된 경우 DTPA 0.05M, pH 6.5 용액을 사용하여 실험한 결과이다. 본 실험에서 부피 1020ml 이하에서는 용리액 수집에 실패하였다. 본 결과에서 Eu와 Gd는 거의 같이 용리되는 것으로 나타나고 있는데, 이는 용리탑 길이가 증가하더라도 상호분리는 거의 일어나지 않고 있음을 보이고 것이다. Eu, Gd로부터 Nd의 분리정도를 1% 함유 기준으로 하여, Nd의 겹침 흡착밴드를 계산한 결과 Eu쪽의 2.28cm, Nd쪽의 5.41cm가 얻어졌다.

Tb와 Dy의 경우 실제 고준위폐액 내에는 RE 원소 및 Am, Cm 등과 비교하

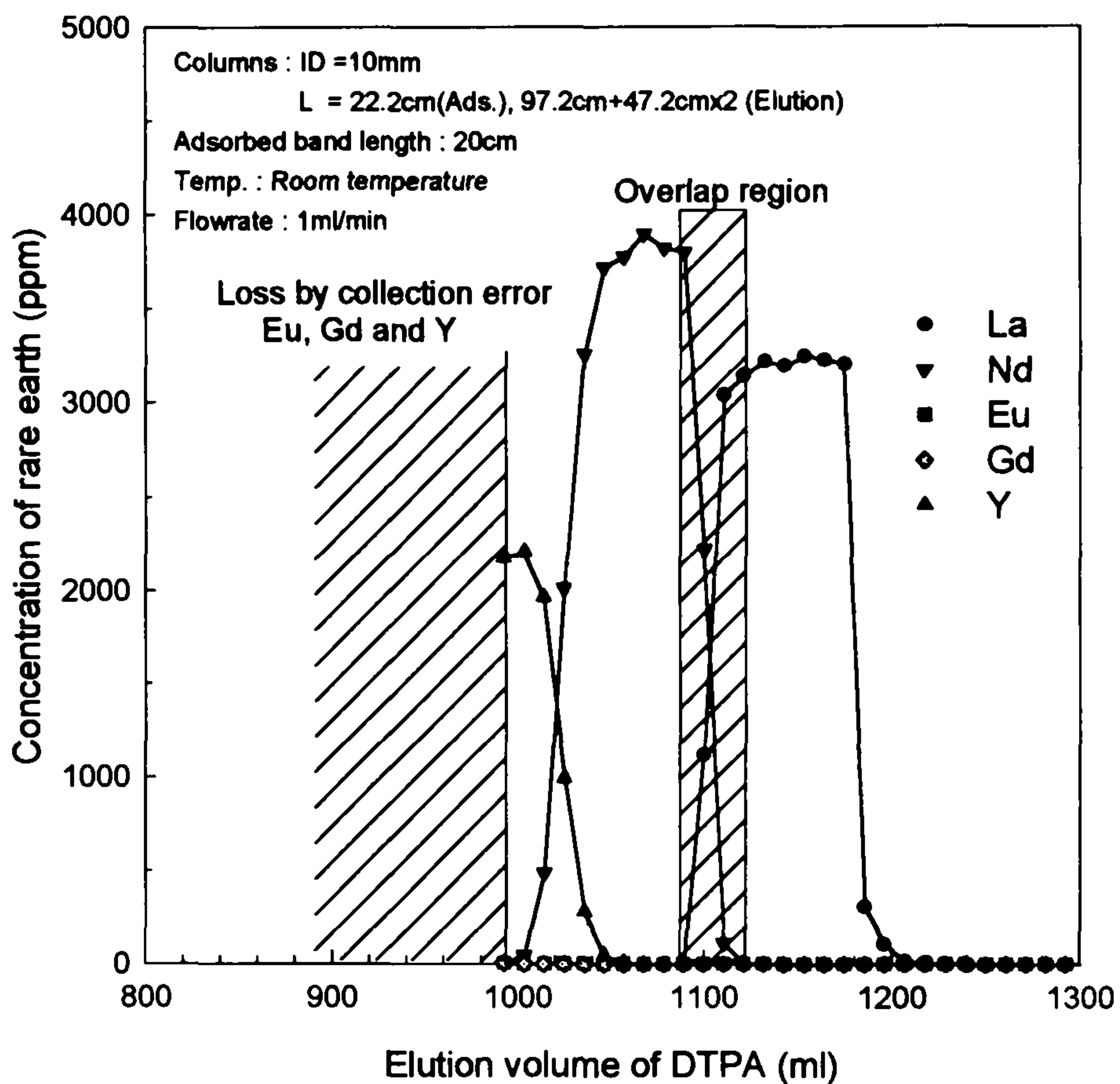


Fig.5-7 Elution curves of La, Nd, Y, Eu, and Gd at [DTPA]=0.05M, pH=6.5 (Adsorbed bend length : 20cm, ID : 10mm)

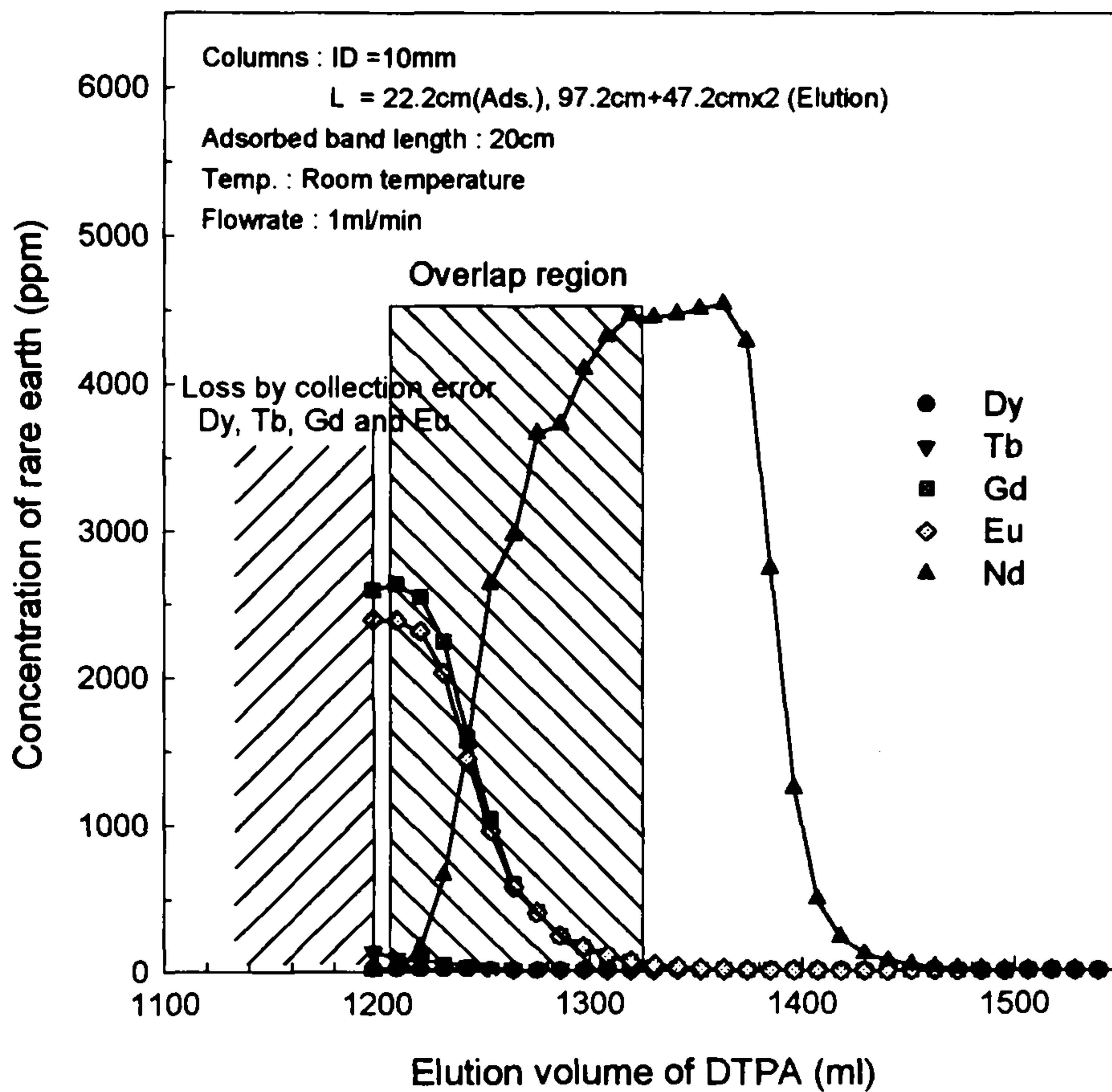


Fig.5-8 Elution curves of Nd, Eu, Gd, Tb; and Dy at [DTPA]=0.05M, pH=6.5 (Adsorbed bend length : 20cm, ID : 10mm)

여 매우 적은 양이 함유되어 있는 원소들이다. 따라서 본 연구에서는 실제 고려대상 원소가 되지 않으나, DTPA를 사용하여 RE와 3가 MA 원소를 용리시키는 경우, 앞에서 언급한 것과 같이 Tb와 Dy가 Am, Cm과 같이 용리되기 때문에 대체 원소로서 사용될 수 있기 때문에 실험 대상원소로 사용한 것이다. DTPA를 사용하여 고준위폐액에 함유되어 있는 RE와 3가 MA 원소들을 치환전개시키는 경우 Gd이 용리된 다음 Am이 용리된다. 치환전개 시 Am과 Gd의 분리정도를 살펴보기 위해서는 많은 양의 Am을 필요로 하게 되는데, 이는 본 연구팀의 실험실에서 취급할 수 있는 방사능 취급기준 이상이 된다. 그러므로 Am, Cm과 같이 용리되는 것으로 알려진 Tb과 Dy를 사용하여 Am과 Gd과의 분리정도를 간접적으로 살펴볼 수 밖에 없다.

Fig. 5-9는 Gd, Tb 두 원소들의 흡착밴드 길이가 20cm(6.6 mm 흡착탑 경우로 환산 시 45.9cm)로 용리 탭 전체길이가 192cm일 때 DTPA 0.05M, pH=6.5 용액을 사용하여 용리한 결과이다. 겹치는 밴드길이를 계산한 결과 Tb쪽의 12.9cm, Nd의 경우 17cm로 전체 약 30cm에 이르고 있는 것으로 나타났다. 이는 앞에서 나타난 결과들과 비교할 때 보다 큰 값이다.

일반적으로 대응이온들 사이에서의 경계의 예리함 즉, 겹침의 정도는 그들의 분리계수와 조업조건에 따라 달라질 수 있다. Glueckauf[27]는 정상 상태에서 경계의 퍼짐(spread)이 이동한 거리에 따라 변하지 않는다고 할 때 분리계수가 커질수록 경계의 퍼짐 즉, 겹침정도가 증가한다고 하였다. Table 5-1로부터 계산된 La와 Nd 사이의 분리계수는 132, Nd와 Eu는 6.2, Gd과 Tb는 1.78였다. 상기 분리계수에 따른 두 원소들 간의 겹침밴드 길이를 Fig.5-10에 나타내었는데, 분리계수가 커짐에 따라 겹침정도가 적어지고, 분리계수가 작아짐에 따라 겹침정도가 커짐을 볼 수 있다. 그리고 두 값 사이의 상관관계를 regression하여 $\log(L) = -0.549\log(\alpha) + 1.493$ 의 결과를 얻었다.

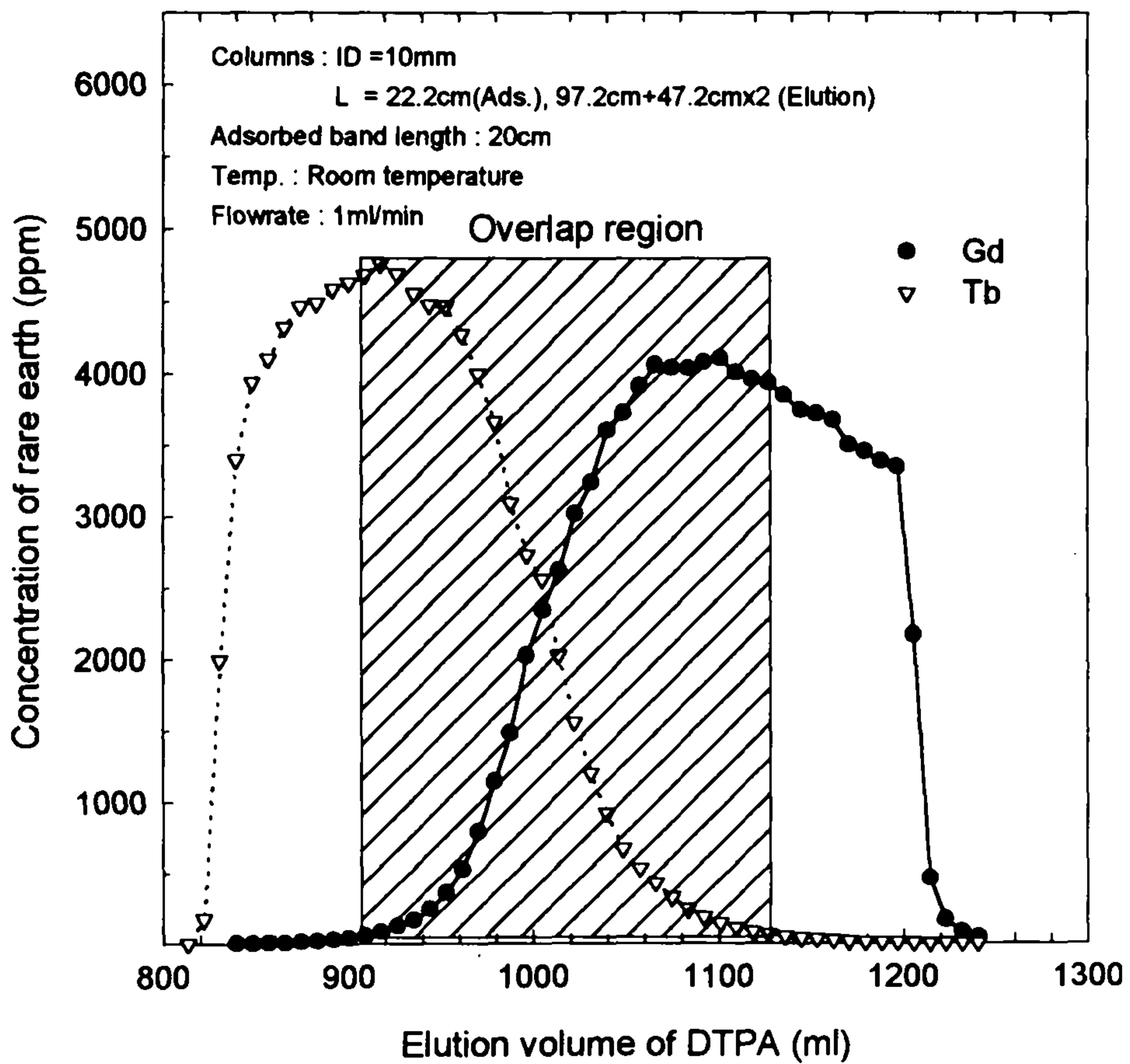


Fig.5-9 Elution curves of Gd, and Tb at [DTPA]=0.05M, pH=6.5

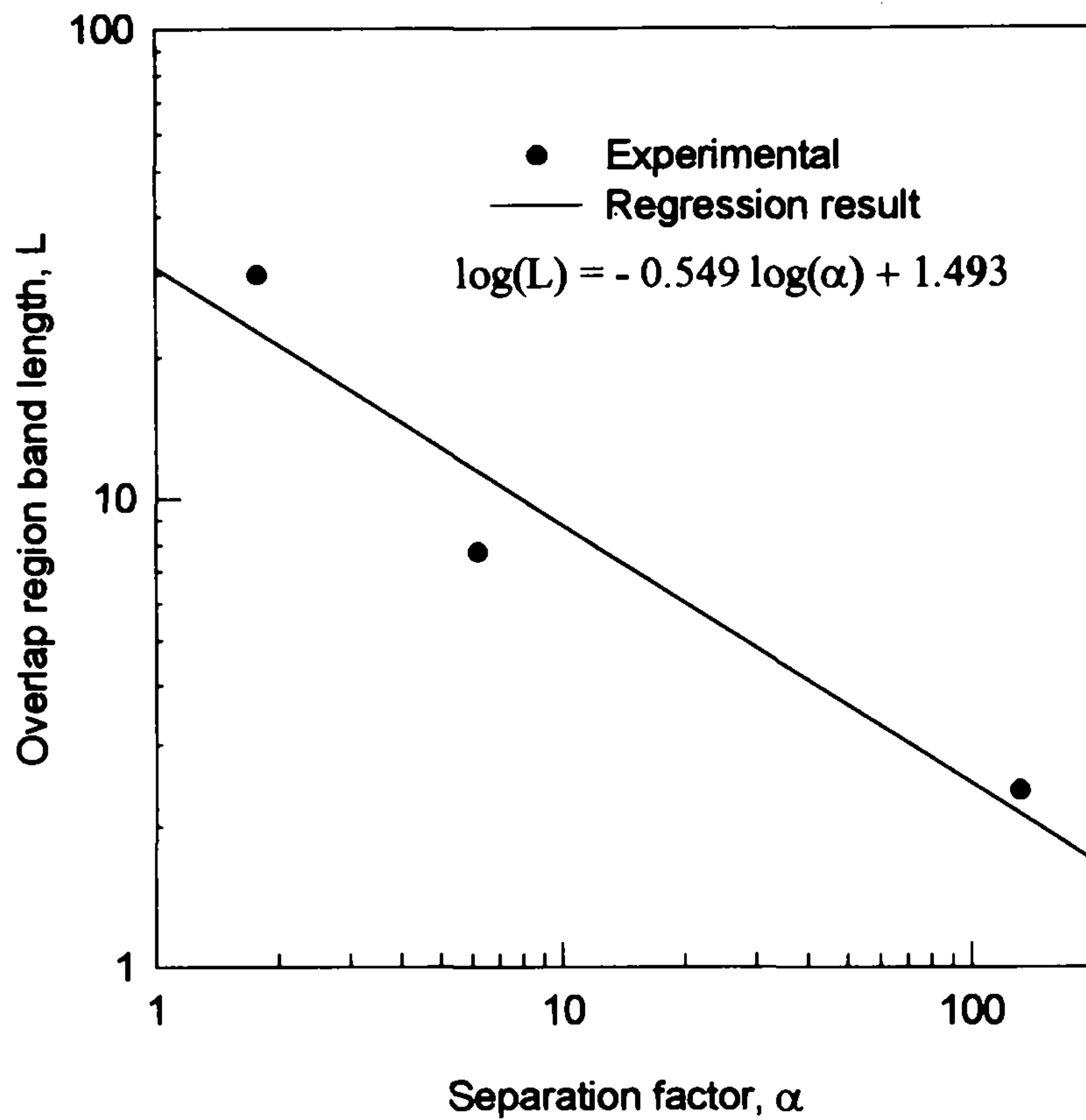


Fig.5-10 Overlap region band length with separation factor.

제 5 절 결 언

1. DTPA 0.05M/Lactic acid 1.5M 용액 pH 0.3~2.5 범위에서 RE 원소(Nd, Sm, Eu, Gd, Y)들의 분배계수를 구한 결과 약 pH=1.3 부근에서 최대값을 나타내 흡착탑에 흡착시키기 가장 좋은 조건임을 알 수 있었다.
2. 흡착탑에서의 총 흡착밴드 길이가 변하더라도 각 원소의 흡착밴드 길이가 같을 경우 용리 형태는 같게 나타났다.
3. DTPA 0.05M, pH=6.5에서 Eu, Gd의 상호분리는 매우 어려웠다.
4. 분리계수가 증가함에 따라 흡착밴드의 겹침정도는 적어지고 분리계수가 감소할 수록 겹침정도는 증가하였다.

참고 문헌

1. IAEA Technical Reports series No 214, "Evaluation of Actinide Partitioning and Transmutation", IAEA, VIENNA (1982).
2. M. Kubota, I. Yamaguchi, K. Okada, Y. Morita and H. Nakamura, "Development of Partitioning Test with Nuclear Fuel Reprocessing Waste Prepared at PNC-part 1", JAERI-M83-011 (1983).
3. I. Yamaguchi, M. Kubota, K. Okada, Y. Morita and H. Nakamura, "Development of Partitioning Method", JAERI-M85-070 (1980).
4. S. Fujime, S. Usuda, Y. Morita, Z. Yoshida, Y. Suzuki, T. Furuta, T. Tome, K. Ohta, K. Nishimura and S. Hasegawa, "Conceptual Design of Backend Technology R&D Facility for TRU Recycle in the Future Fuel Cycle System", JAERI-M93-211 (1993).
5. M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori et.al, IAEA-SM-246/24 (1981).
6. J.H. Yoo, et. al., "군분리공정 기술개발", KAERI/RR-1322/94 (1994).
7. J.H. Yoo, et. al., "군분리공정 기술개발", KAERI/RR-1467/95 (1995).
8. J.H. Yoo, et. al., "군분리공정 기술개발", KAERI/RR-1632/95 (1995).
9. F. W. E. Strelow, R. Rethemeyer, and C. J. C. Bothma, Anal. Chem., 37, 106(1965).
10. J. Korkisch, "Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry", CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, (1989).
11. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1962).
12. M. Lederer, "Chromatography for Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Chichester, (1994).
13. G. A. Burney, Sep. Sci. and Tech., 15, 763(1980).

14. E. J. Wheelwright, *Sep. Sci. and Tech.*, 15, 783(1980).
15. G. Koch, "Gemelin Handbook of Inorganic Chemistry : Trabsurane 21", Springer Verlag Berlin, (1975).
16. J. Stary, *Talanta*, 13, 421(1966).
17. R. D. Baybarz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1831(1965).
18. E. J. Wheelwright, "Promethium Technology", American Nuclear Society, (1973)
19. F. H. Spedding and A.H. Daane, "The Rare Earth", John Wiley & Sons, Inc., New York, (1961).
20. J. E. Powell and F. H. Spedding, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 55, 101(1959).
21. W. H. Hale and J. T. Lowe, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 363 (1969).
22. J. T. Lowe, W. H. Hale and D. F. Hallman, *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Develop.*, 10, 131(1971).
23. E. J. Wheelwright and F. P. Rpberts, "The Use of Alternating DTPA and NTA Cation-Exchange Flowsheets for the Simulataneous Recovery and Purification of Pm, Am, and Cm", BNWL-1072(1969).
24. E. J. Wheelwright, T. R. Myers, "Parametric Evaluation of DTPA, EDTA, and HEDTA for Ion Exchange Purification of Promethium", BNWL-69(1965).
25. H. O. Haug, *J. of Radioanalytical Chemistry*, 21, 187(1974).
26. J. A. Kelley, "Ion Exchange Process for Separating Americium and Curium From Irradiated Plutonium", DP-1308(1972).
27. E. Glueckauf, "Ion Exchange and Its Application", Society of Chemical Industry", London, (1955).

제 6 장 환원제에 의한 팔라듐의 선택적 분리

제 1 절 서 언

백금족 원소는 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 백금(Pt)으로 구성되어 있으며, 전 세계에 공급되고 있는 천연 백금족 원소의 대부분은 러시아와 남아프리카공화국, 일부는 캐나다에서 생산되고 있다. 그리고 지각 중에는 Ru<0.4 ppb, Rh 0.4 ppb, Pd 4 ppb, Os<0.4 ppb, Ir 0.4 ppb, Pt 2 ppb 정도로 미량 존재하여, 전 세계 백금족 원소의 총 매장량은 16만톤 정도로 추정되며 연간 생산량은 대략 200톤이다[1,2].

백금족 원소는 천연 존재량이 적고, 탁월한 화학촉매 작용, 우수한 내부식성, 높은 용점 및 전기 전도성 등과 같은 특수한 기능이 있기 때문에 선진 각국에서는 전략적인 물질로 고려되고 있다. 그래서 원자력 산업 선진국들은 최근 들어 분리 정제 기술과 핵종변환 기술의 발달에 힘입어 사용후핵연료 내에 잔존하는 우라늄의 핵분열 생성물질인 Pd, Rh, Ru을 백금족 원소의 자원으로 활용하려고 하고 있으나, 사용후핵연료 내에 있는 백금족 원소들의 회수에 대한 기술상의 문제가 장애 요인이 되고 있다. 그러나 사용후핵연료에는 많은 양의 백금족 금속과 자연에는 거의 존재하지 않는 테크네튬(Tc)이 함유되어 있으며, 이들은 33,000 MWd/MTU(megawatt days per metric ton of uranium)의 평균 연소도를 갖는 상용로에서 연료 1톤 당 약 4 kg의 백금족 원소(Pd: 1.24 kg, Rh: 0.47 kg, Ru: 2.27 kg)와 약 0.77 kg의 Tc이 생성되고, 게다가 기 보유 및 앞으로 사용할 핵연료에 백금족 원소들이 지금 매장되어 있는 양보다 더 많이 함유되어 있어, 이를 활용하기 위한 많은 연구가 수행되어 기술이 급속히 진전되고 있다[2,3].

한편, 우리 나라는 1996년 1월 현재 운영중인 원자력발전소의 설비용량을 기준으로 보면, 총 11기의 961만 6천 kw로 세계 10위의 원자력 발전소

보유국이고, 국내 총 발전량의 약 36%를 원자력발전이 차지하고 있다. 그리고 1996년 현재 운영되고 있는 11기의 원자력발전소 외에 7기를 더 건설 중에 있으며, 2기를 더 계획하고 있어 향후 그 비중은 더 증가될 것이다. 그 결과 현재 우리 나라의 사용후핵연료는 연간 약 300톤이 발생하며 여기에 함유되어 있는 Pd의 양은 372 kg, Rh은 141 kg, Ru은 681 kg으로 백금족 원소를 전량 수입에 의존하고 있는 우리의 현실로서는 사용후핵연료내의 백금족 원소를 이용하기 위한 연구가 조속히 이루어져야 하겠다.

지금까지 발표된 백금족 원소의 분리, 회수법으로는 납추출법, 용융금속 추출법, 이온교환법, 흡착법, 침전법, 증류법, 전해환원법 등이 있으나 선택적 분리 원소 및 공정이 상이하여 실용화 및 이용에 한계가 있고, 이들을 분리, 회수하여 정제하기 위한 고도의 분리 및 정제 기술 확립이 요구되어 많은 연구가 수행되고 있으나[1~8], 우리 나라에서는 아직까지 고준위 폐액으로부터 백금족 원소를 분리하는 연구가 수행되지 않았다.

그래서 본 연구에서는 백금족 원소의 물리, 화학적 및 방사 화학적 특성을 조사하고, 모의 폐액을 제조하여 Pd를 선택적으로 분리하는 연구를 수행하였다. 그 결과 모의폐액 중의 Pd 만을 선택적으로 분리할 수 있는 환원제를 선정하였고, 환원제의 농도, 질산농도, 정치시간 및 공존원소가 Pd의 환원침전에 미치는 영향을 조사하여 최적조건을 제시하였으며, 각 원소들의 침전거동을 고찰하였다.

제 2 절 백금족 원소의 특성

1. 백금족 원소의 물리, 화학적 성질 및 이용

백금족 원소는 탁월한 촉매 특성, 높은 융점, 우수한 내부식성과 높은 전기 전도성 등으로 인하여 자동차 공업, 화학공업, 전기공업, 석유공업, 유리공업 등에 다양하게 활용되는데, 이들 금속들의 이용을 극대화하기 위하여 단일 물질보다는 특성을 조합한 기능소재로서 사용된다[1]. Ru과 Pt

은 염소 및 수소의 발생전위를 낮추어 소다전해나 해수전해에 전극재료로서 이용되며, Pd도 고유도율 유전체의 전극재료로서 우수한 성능을 갖는다. 백금족 원소는 가스 계측기의 센서에도 소재로 이용되는데 텅스텐, 몰리브덴, 크롬 등의 산화물과 공존할 때 환원성 기체의 검출용 센서로 이용된다. 그리고 voltage regulator, relays, meters, thermocouples, contacts, 화학적 불활성이나 열적 안정성을 요하는 다른 장치에 널리 사용되고 있다. 또한 백금족 원소들은 원유를 가솔린과 다른 제품으로 전환시키고, 석탄을 oil로 변환시키며 여러 종류의 화학 약품과 제약품을 생산하는데 촉매로써 정유, 화학, 제약 산업에 사용되고 있다. 이들 금속의 내부식성과 내침식성은 유리를 오염시키지 않고 초고온에서의 부식을 견딜 수 있도록 하기 때문에 고순도 유리와 유리섬유(fiber glass)를 만드는데 사용된다. 백금족 원소는 치과, 의료, 귀금속에서도 사용된다. 1983년 미국의 경우에 있어서 각 산업분야별 백금족 원소의 이용상황을 Table 6-1에 나타내었다[2].

Table 6-1 Consumption of platinum group elements in USA

Fields	Platinum	Palladium	Rhodium	Ruthenium
Jewelry	3.5 %	2.0 %	6.2 %	8.4 %
Automobiles	69.1 %	18.5 %	37.3 %	-
Chem. Processing	10.4 %	26.2 %	23.7 %	30.9 %
Electrical	9.1 %	38.7 %	15.5 %	60.4 %
Petroleum	2.2 %	1.0 %	0.6 %	0.2 %
Glass	2.2 %	-	16.5 %	-
Others	3.5 %	13.6 %	0.2 %	0.1 %
Consumption (ton)	23.0	28.6	3.0	2.2

차세대 재료로서 백금족 원소는 물분해에 의한 수소 제조의 경우 광반응 촉매로서 이용될 수 있으며, C-1 화학반응 촉매로서 에틸렌 글리콜의 합성

이나 아세트산 무수물 합성의 촉매로 이용될 것으로 기대된다.

2. 백금족 원소의 방사 화학적 성질 및 숙성 효과(aging effects)

가. 백금족 원소의 방사 화학적 성질

사용후핵연료에 함유되어 있는 백금족 원소들은 다른 핵분열생성물 원소들과 같이 생성순간에 안정한 핵종이 될 수도 있고, 핵분열 공정 또는 핵분열 중에 생성된 인접 핵종의 β 붕괴에 의해서 방사성 동위원소들이 탄생되기도 한다. 이중 원자로에서 제거되어 약 1년이 경과된 사용후핵연료 내에 남아 있는 안정한 동위원소들이 주요 관심대상이다. 이 관심대상 백금족 원소중 Pd-107은 반감기가 6.5×10^6 년으로 길고 원자로에서 방출된 사용후핵연료의 총원소에서 17%를 차지할 정도로 양이 많은 방사성 동위원소이며, Tc-99은 반감기가 2.13×10^5 년으로 원자로에서 방출된 사용후 핵연료에서 1년 후에도 유일하게 남아있는 Tc의 방사성 동위원소이다. 원자로에서 방출되어 1년이 경과된 핵연료에는 반감기가 368일이고 핵분열 생성물의 약 6%를 차지하고 있는 Ru-106이 있는데, 이것은 강력한 에너지 핵종인 Rh-106로 붕괴되었다가 다시 안정한 핵종인 Pd-106으로 된다. 그리고 Rh의 유일한 방사성 동위원소인 Rh-102m는 반감기가 3년으로 그 양도 수 ppm에 지나지 않는다. 원자로에서 방출되어 1년과 30년이 경과된 백금족 원소의 핵분열생성물의 동위원소 조성을 Table 6-2에 나타내었다[2,9].

나. 백금족 원소의 숙성 효과

Pd을 일정기간 숙성하여 방사능을 줄일 수는 없지만, 반감기가 매우 긴 Pd-107이 아주 낮고 순수한 β 에너지를 방출하기 때문에 촉매, 유리제조, 전자 등과 같은 주요 용도로 직접 사용할 수 있다. 그러나 엄격한 규제 때문에 직접 사용할 수 없다면, 레이저나 플라즈마 분리공정을 이용하여 동위원소를 분리하여 사용하여야 한다. Rh은 20~30년 저장하거나 동위원소 분리로 방사능을 기준치 부근이나 그 이하로 낮춰 기존의 거의 모든 응용분야에 사용할 수 있다. 실제 PNL(Pacific Northwest Laboratory)에서

Table 6-2 Isotopic compositions of the valuable metals in spent fuel and natural platinum metals

	Isotope		Half-life	Composition wt%		
	Nature	Fission Product		Nature	Spent fuel after Discharge	
					1 year	30 years
Ru	96	-	-	5.5		
	98	-	-	1.9		
	99	99	-	12.7	2.4×10^{-4}	3.6×10^{-3}
	100	100	-	12.6	4.2	4.37
	101	101	-	17.0	34.1	35.42
	102	102		31.6	34.0	
		103	39.4 days	-	3.6×10^{-3}	-
	104	104		18.7	23.9	24.9
		106	368 days	-	3.8	8.5×10^{-11}
Pd	102	-	-	1.0		
	104	104	-	11.0	16.9	16.8
	105	105	-	22.2	29.3	27.4
	106	106	-	27.3	21.3	26.4
		107	6.5×10^6 yr (0.035MeV)	-	17.0	15.9
	108	108		26.7	11.7	10.9
	110	110	-	11.8	3.8	3.6
Rh	103	103	-	100	100	100
		103m		-	1.6×10^{-5}	-
		102m	3 yr	-	Trace**	-
		106	2.18 h	-	1.8×10^{-6}	-
Tc	none	99	2.13×10^5 yr (0.293MeV)	0	100	100

- : indicates stable isotopes, ** : 50 to 100 Ci/g ^{102}Rh

수 그램의 핵분열생성물인 Rh을 추출하여 정제한 후 백금 합금을 제조하여 ammonium nitric oxide 전환로에 촉매로 사용하였는데 천연 Rh과의 성능 차이 및 사용상의 문제는 없었다. 핵분열생성물 Ru에는 아주 강력한 γ 및 β 방사능을 방출하는 방사성 동위원소들이 있다. 이와 같은 방사성 동위원소 중에서 매우 중요시되는 Ru-106의 반감기가 368일로 짧기 때문에 20~30년 저장하면 천연 수준이나 그 이하로 방사능이 감소하게되어 많은 응용분야에 사용할 수 있다. 그러므로 핵분열 생성물 Ru을 취급하는 가장 좋은 방법은 사용후핵연료를 저장하거나 회수 후 축적하는 것이고, 신속하게 사용하려면 동위원소분리를 하여야 할 것이다. 핵분열 생성물인 Tc은 반감기가 2.13×10^5 년인 단 하나의 동위원소(Tc-99)만을 가지고 있다. 이것은 0.293 MeV β 입자를 방출함으로써 안정한 동위원소로 붕괴된다. Tc의 사용에 대한 제약은 핵분열생성물 Pd과 유사하며, 사용후핵연료로부터 회수될 수 있다. Tc은 해수에 노출되는 표면에 antifouling coating, 원자로 냉각 계통의 부식 억제제, petroleum reforming에서 sulfur tolerant catalyst로서 사용된다. Tc은 자연에 존재하지 않기 때문에 그 사용처가 확인되고 평가된 것이 많지는 않다. 그러나 Tc의 사용 방법이 확립되면 그 수요는 늘 것이고 사용후핵연료로부터의 회수 가치가 더 높아질 것이다[2].

3. 백금족 원소의 분리 및 회수법

백금족 원소와 다른 여러 유용 금속들을 사용후핵연료로부터 회수하려면, 이들은 사용후핵연료를 취급하기 위해 필요한 시설의 비용 때문에 아마도 이들만의 이용가치보다는 사용후핵연료 회수나 사용후핵연료 공정의 일부분으로서 회수하게 될 것이다. 현재까지 제시된 백금족 원소의 분리회수법으로는 납추출법, 용융금속추출법, 용매추출법, 이온교환법, 흡착법, 침전법, 증류법과 전해환원법 등이 있으며, 원자로에서 생산된 Cs-137와 기타 유용 원소의 이용에 대한 최근의 관심은 사용후핵연료에서 백금족 원소를 회수하기 위해 제시된 공정을 재평가하고 새로운 접근법의 개발을 요

구하고 있다.

가. 납추출법(Lead Extraction)

사용후핵연료를 회수하거나 처리한 후, 그들의 폐기물을 유리고화시킬 때, 사용후핵연료에 함유된 백금족 원소의 95%를 회수할 수 있는 공정은 납추출법이 될 것이다[2,3,16]. 이 방법은 고준위 폐액을 유리 용융로 내에 주입하여 유리와 혼합시킬 때 유리형성제, 산화 연과 같은 금속산화물, 환원제를 가하여 백금족 원소를 납으로 추출시켜 기타 핵분열생성물로부터 분리시킨 후, 납과 백금족 원소를 다시 분리시키며, 분리된 백금족 원소는 질산용액에 용해시켜 Pd을 Rh과 Ru으로 분리시키고, Ru을 산화하여 휘발시킴으로서 Ru과 Rh을 상호분리 한다. 이 혼합물이 약 1100 °C에서 녹으므로 고온에서 사용할 수 있는 장치 재료의 선정과 조업이 어려우며, 백금족원소가 동시에 추출되므로 개별 원소분리를 위해서 물리, 화학적 처리 공정이 추가되어 있다.

나. 용매추출법

Liljenzin 등[10,11]에 의해 제안된 CTH공정이 대표적인 공정으로 크게 나누어 2개의 DEHPA(Di-2-ethylhexylphosphoric acid) 용매추출 공정과 1개의 TBP(Tri-butylphosphate) 용매추출 공정 및 흡착 공정으로 구성되어 있으며, DEHPA 추출공정은 주로 고준위 폐기물의 제염기능을 갖는 공정이고, TBP 추출공정은 백금족 원소의 회수기능을 갖는 공정으로 여기서 사용된 TBP는 50% TBP이고 희석제로는 케로신과 같은 포화탄화수소 계열이 사용된다. 이 방법에 의한 백금족 원소의 회수율은 Pd이 99.99%, Ru이 77%, Tc이 97%인 것으로 밝혀졌다. 이 밖의 용매 추출법으로는 Horwitze 등에 의해 제안된 Tri-caprylmethylammonium nitrate 용매를 이용한 용매 추출 공정도 소개되고 있는데 그 공정구성은 CTH 공정과 아주 유사하고 단지 용매추출제의 선택성에만 차이가 있을 따름이다[20]. 그러나 이상에서와 같이 다단계 공정으로 조업이 복잡하다.

다. 이온교환법

Pd, Rh, Tc을 정제, 회수하기 위해 Panesko[4, 5]에 의해 제시된 본 공정은 MTC(Methyltricaprylammonium chloride)가 충전된 추출 크로마토그래피에 고준위 방사성 폐액을 주입하여 Pd을 흡착시켜 Rh 및 Tc 으로부터 분리시킨 후 질산과 수산화암모늄으로 구성된 용리액을 사용하여 탈착시킨다. MTC를 통과한 Rh과 Tc은 XE238 음이온 교환 수지를 사용하여 핵분열생성물로부터 재 분리시키며, 용리액은 질산을 사용한다. 수산화암모늄에 용리된 Pd을 증발농축시켜 여과한 후 여과 액에 염산을 첨가하여 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 침전물을 회수한다. 이 침전물을 왕수에 용해시켜 질산 증류하여 Dimethyl glyoxime-ethanol을 첨가하면 재침전물이 생성되는 순으로 2차 정제를 수행한다. XE238 음이온 교환수지에서 용리된 Rh과 Tc은 가열 증발시켜 Rh만 침전시킨 후 배소, 냉각, 용해, 재침전의 순으로 2차 정제를 시킨다. 이 공정은 비교적 간단하고 백금족의 순차 분리가 가능하나, 세척 및 용리의 번거로움과 염의 사용이 많다는 단점이 있다.

라. 용융금속추출법

이 공정은 불용성 잔사를 Mg와 함께 용융시키면 Mo와 Tc은 Mg에, 불용성이나 Ru, Rh, Pd, Ag 및 Cd은 Mg에 용융되므로, 이 용융 Mg을 U-Cr 합금(950℃) 또는 U-Fe 합금(750℃)과 접촉시켜 Ru을 Mg로 부터 U 합금으로 이동시킨 후, 순수한 Mg을 사용하여 분리시키고 다시 Mg을 사용하여 Pd 및 Ru을 분리시킨다. 이 공정은 고온으로 장치재료의 선정이 어려우며, 일반적으로 Rh 및 Pd의 분리가 잘 안되는 것으로 알려져 있다[8].

제 3 절 실험

1. 모의 폐액 제조

가. 차아인산 침전실험

고준위 폐액은 MA 원소(minor actinide : Np, Am, Cm 등), RE 원소

(rare earth : Nd, Eu, Ce, La, Y 등), 전이원소(Ni, Fe, Zr, Mo 등), 알칼리금속(Cs, Rb 등), 알칼리토금속(Sr, Ba 등) 및 백금족 원소(Pd, Rh, Ru 등)로 구성되어 있는데, 본 침전 실험의 전 단계인 TBP 용매추출 공정, 개미산 탈질공정, 또 다른 용매추출 공정을 거치면서 MA와 RE 원소는 거의 전부 제거되고 전이원소, 알칼리금속, 알칼리토금속 및 백금족 원소만 남게 되는데, 이들 원소 중에서 관심대상인 백금족 원소(Pd, Rh, Ru)와 양이 비교적 많고 선택적 분리를 하여야 되거나 공정에 영향을 줄 수 있는 원소들로, 알칼리금속에서 Cs, 알칼리토금속에서 Sr, 그리고 전이원소 계열에서 Ni 및 Fe를 각 원소 군들의 대표 원소로 선정하여 모의폐액을 제조하였다. 그리고 모의폐액을 제조하기 위해 사용된 시약들은 Aldrich Chemical, Inc.에서 구입한 초순도급이고, 백금족 원소는 용액으로 구입하여 이용하였으며, 그 대상 원소의 화학조성 및 화합물은 Table 6-3과 같다.

Table 6-3 Chemical composition of the simulated liquid Waste

Component	Reagent used	Concentration	
		Mole	ppm
Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0.018	1,915
Rh	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	0.008	823
Ru	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	0.034	3,436
Cs	CsNO_3	0.0371	4,929
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.0165	1,445
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.006	352
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.038	2,122

나. 아스코빅산 침전실험

모의폐액은 백금족 원소로 Pd, Rh, Ru, MA/RE의 대표원소로 Nd, 알칼리 및 알칼리토금속의 대표원소로 Cs, Sr, 그리고 전이금속의 대표원소

로 Fe, Ni, Zr, Mo이 함유된 10성분계로 구성하였다. 실제 고준위 방사성 폐액은 약 30여가지 이상의 원소가 함유된 것으로 추정되나 Al과 Cr 등은 함유된 양이 미량이고 이들이 Pd의 침전 거동에 영향을 미치지 못할 것으로 추정되어 모의폐액에서 제외시켰으며, 모의폐액의 조성은 Table 6-4와 같다.

Table 6-4 Chemical compositions of the estimated HLLW and the simulated solution

Element	Estimated HLLW (mol/l)	Simulated HLLW (mol/l)	Element	Estimated HLLW (mol/l)	Simulated HLLW (mol/l)
Fe	0.0380	0.0232	Te	0.0068	-
Cr	0.0091	-	La	0.0147	-
Ni	0.0060	0.0060	Ce	0.0330	-
Al	0.00076	-	Pr	0.0137	-
Na	0.0760	-	Nd	0.0434	0.127
Mo	0.0690	0.0099	Pm	0.0012	-
Tc	0.0150	-	Sm	0.0086	-
Sr	0.0165	0.0165	Eu	0.0019	-
Ba	0.0207	-	Gd	0.0010	-
Cs	0.0371	0.0371	Y	0.0084	-
Rb	0.0074	-	Am	0.0012	-
Zr	0.0690	0.0004	Cm	0.00025	-
Ru	0.0340	0.0340	U	0.0076	-
Rh	0.0080	0.0080	Pu	0.00095	-
Pd	0.0180	0.0180	PO ₄	0.0023	-
Ag	0.00085	-	SiO ₃	0.0076	-
Cd	0.00085	-	H ⁺	2.0	0.5~5.0

이의 조성은 비출력 30MW/Mt, 28,000 MWd/Mt의 조건에서 연소시킨 경수로 연료를 5년간 냉각시킨 후, PUREX법으로 재처리한 다음 발생한 폐액을 연료 1톤 당 500 리터로 가정하여 ORIGEN코드로 추정된 폐액을 탈질공정으로 Zr과 Mo을 대부분 제거한 후의 용액 기준이다.[22,23] 사용된 시약은 $\text{Mo}((\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O})$ 을 제외하고는 질산염 형태를, 백금족 원소는 용액상태의 시약을, 그리고 아스코빅산은 99% L-ascorbic acid(H_2A , vitamin C)를 이용하였다.

2. 측정방법

Nd, Ni, Fe, Zr 및 Mo원소의 농도는 플라즈마 발광분석기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Model : Jobin Yvon JY38 plus, polychromator, JYOCP)를 사용하여 측정하였다. 그리고 Pd, Rh, Ru 원소들의 수용액 중 농도는 monochromator 형태의 ICP(JY38+)를 사용하여 측정했고, Cs 및 Sr의 농도는 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrometer)로 측정하였다.

3. 실험방법

가. 차아인산 침전실험

모의폐액에 함유된 조성 성분의 차이에 따른 각 원소의 침전을 변화는 먼저 기준이 되는 Pd만의 침전거동을 조사한 1성분계 모의폐액과 이 폐액에 Rh이나 Ru을 함유시킨 2성분계 모의폐액, 1성분 모의폐액에 Rh과 Ru을 함유시킨 3성분계 모의폐액, 3성분계 모의폐액에 Cs와 Sr이 첨가된 5성분계 모의폐액, 마지막으로 5성분계 모의폐액에 Ni과 Fe가 함유된 7성분계 모의폐액을 제조하여 순차적으로 실험을 수행하였다.

1성분 : Pd- HNO_3 용액

2성분 : Pd-Rh- HNO_3 용액

2성분 : Pd-Ru- HNO_3 용액

3성분 : Pd-Rh, Ru-HNO₃ 용액

5성분 : Pd-Rh, Ru, Cs, Sr-HNO₃ 용액

7성분 : Pd-Rh, Ru, Cs, Sr, Ni, Fe-HNO₃ 용액

침전실험은 15ml disposable centrifuge tubes에서 수행되는데 모든 시약을 tube에 넣고 난 다음 최종적으로 환원제를 넣은 후 vortex mixer (Fisher type 37600)의 최대속도로 3분간 혼합하여 준 다음, 실험조건에 따라 24시간, 48시간, 72시간을 방치한 후 원심분리기로 고/액 분리를 하였다. 원심분리 후 일정량의 상등액을 채취하여 액 중 잔류원소의 농도를 측정하여 침전율을 계산하였다. 실험에 사용된 차아인산 농도는 0.0048M~0.48M이고, 질산농도는 0.5M~6M이었다.

나. 아스코빅산 침전실험

모의폐액을 Pd 단독원소로 제조하여 Pd이 단독으로 존재할 때의 침전 거동을 조사하였고, 다른 백금족원소들이 Pd의 침전 거동에 미치는 영향과 그 이외의 원소들의 영향을 조사하기 위하여 모의폐액을 3성분계(Pd-Rh-Ru)와 다성분계로 제조하여 실험하였다. 여기서 모의폐액의 질산농도는 0.5M에서 5M의 범위에서 수행하였다. 실험은 상온에서 15ml disposable centrifuge tubes에 총량이 10ml가 되도록 일정량의 모의폐액과 질산을 넣고 0.4M로 제조한 아스코빅산을 필요한 양만큼 첨가한 후 vortex mixer로 1분간 교반하였으며, 약 1시간 방치시킨 후 원심분리기를 사용하여 고/액 분리하였다.

제 4 절 실험결과 및 고찰

1. 환원제에 따른 백금족 원소의 침전 특성

모의폐액의 초기 Pd(NO₃)₂, Rh(NO₃)₃, Ru(NO)(NO₃)₃ 농도는 각각 0.018M, 0.008M, 0.034M이고, 질산농도가 1M일 때 각각의 모의 폐액에 다른 환원제를 0.03M씩 첨가하였을 경우 환원제에 따른 Pd, Rh, 및 Ru의 침전율을

Fig.6-1에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 HCOOH 경우는 전혀 침전이 일어나지 않았고, NaBH₄를 첨가하면 주입 즉시 격렬한 반응과 함께 상 분리가 일어나 Pd이 약 23%, Rh이 약 16%, 그리고 Ru이 약 10%로 3성분 모두가 침전되어 Pd의 선택성이 없었고, 여기에 도시하지는 않았지만 NaBH₄의 농도를 증가시키면 3성분의 침전량은 다소 증가하나 같은 경향을 나타내었다. KOH경우는 NaBH₄와 같은 경향이나 침전율은 NaBH₄의 절반이하로 Pd이 약 5.6%, Rh이 약 6.3%, 그리고 Ru이 약 5.5%로 침전되어 Pd의 선택성은 없었고, KOH의 농도를 증가시키면 3성분 모두 침전율은 증가하나 NaBH₄의 침전율보다 낮게 나타났다. 그리고 C₆H₈O₆과 H₃PO₂의 경우 Rh 및 Ru은 전혀 침전되지 않고, Pd만이 99% 이상 침전되어 거의 완벽하게 3성분 중에서 Pd만을 선택적으로 분리할 수 있었다. 그러므로 본 실험에서는 Pd의 선택적 분리를 위한 환원제로 H₃PO₂와 C₆H₈O₆를 선정하여 수행하였다.

2. 차아인산(H₃PO₂)에 의한 환원 침전

가. 차아인산 농도에 따른 모의폐액의 침전거동

(1) 단일원소 용액의 차아인산 침전거동

Fig.6-2는 질산농도가 1.0M일 때 차아인산 농도를 0.0048M에서 0.48M까지 변화시키면서 단일성분으로 존재하는 Pd, Rh 및 Ru의 침전율을 도시한 그림으로 낮은 차아인산 농도에서의 변화를 관찰하기 위해 X-축을 대수눈금(logarithmic scale)으로 나타내었다. 그림을 보면 Pd의 침전율은 차아인산 농도가 0.0048M일 때 약 34%이었다가 차아인산 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하여 0.03M에서는 99%이상이 침전되며, 그 이상에서는 거의 전부 환원 침전되고, 모의 폐액도 무색으로 변하였다. 그러나 Rh과 Ru은 차아인산 농도가 약 0.05M까지는 침전이 전혀 일어나지 않았고, 0.05M~0.1M에서는 침전이 미미하게 일어나다가 0.1M이상에서는 침전율이 증가하여 Ru의 경우 차아인산 농도가 0.48M일 때 약 3%정도 침전이 일어나고, Rh의 경우 이보다 큰 약 18% 정도 침전이 일어나 침전율 변화가 상대적으

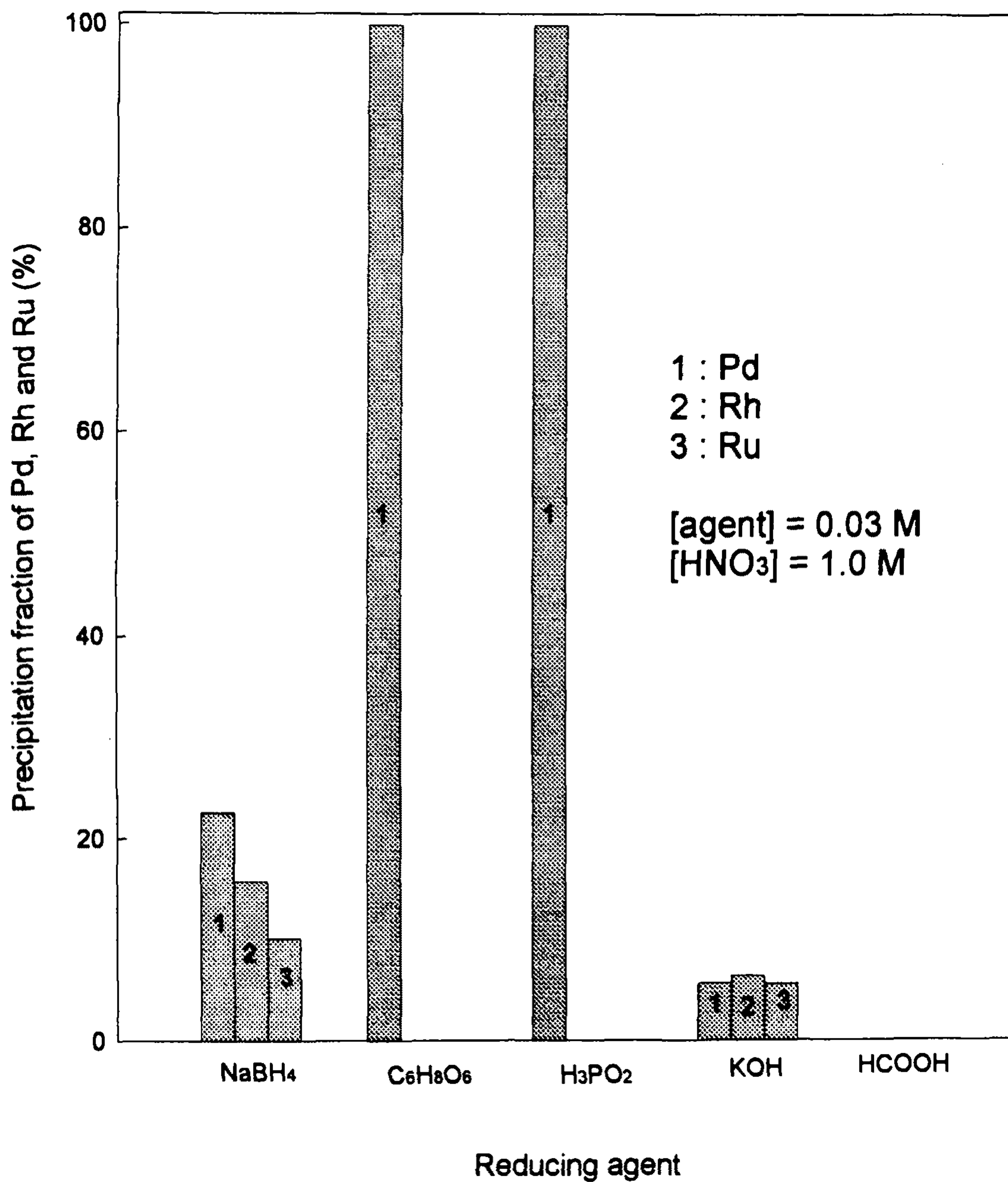


Fig. 6-1 Reduction of Pd, Rh and Ru by using different agents.

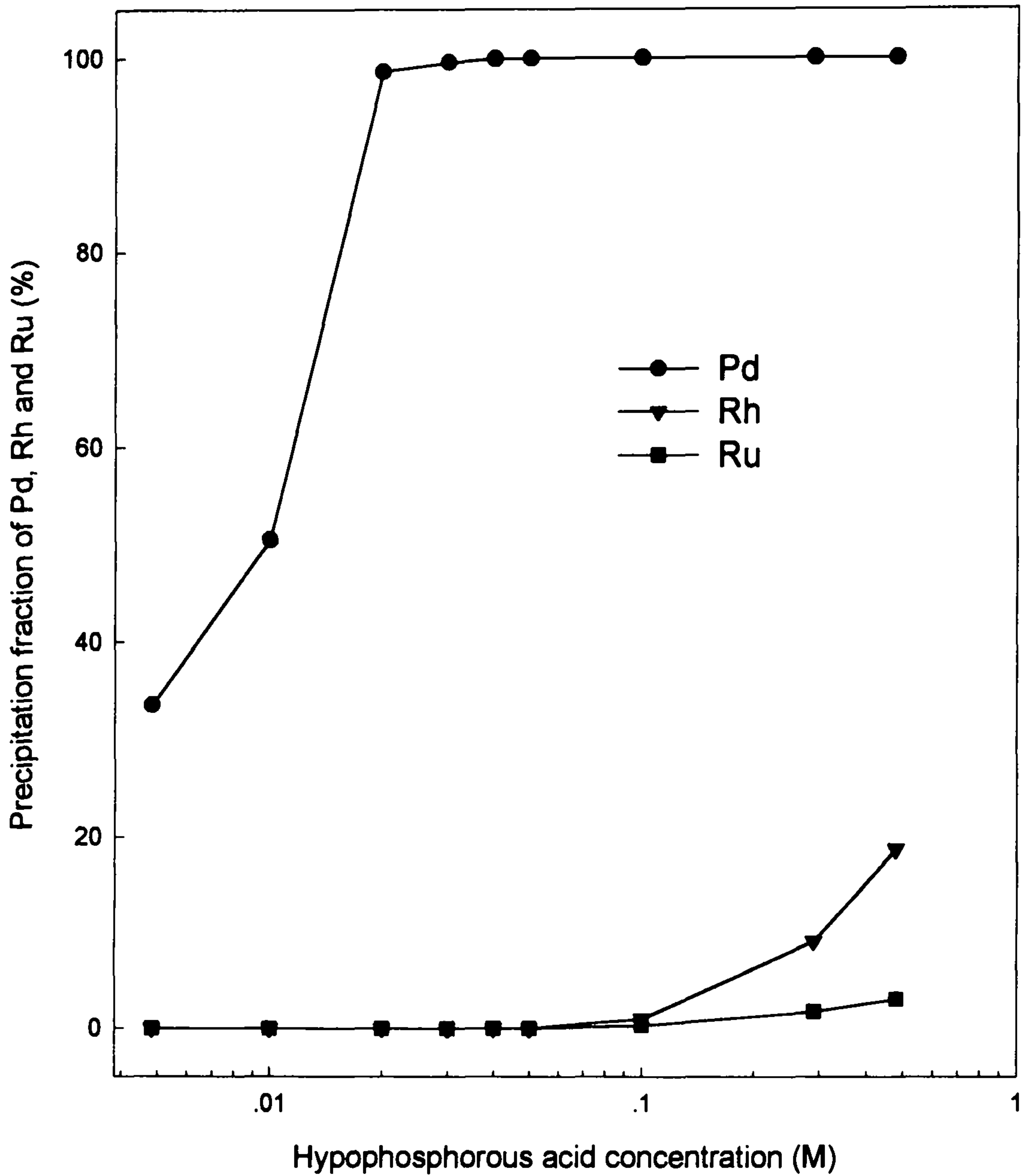


Fig. 6-2 Precipitation fractions of Pd, Rh and Ru with the hypophosphorous acid concentration for one component system at $[\text{HNO}_3]=1.0 \text{ M}$.

로 크게 나타났다.

이와 같은 현상은 Le Chatelier의 원리에 의해 과량으로 차아인산이 첨가되면 Rh과 Ru의 일부가 침전되고[21], 질산용액에서 Ru의 이온 형태가 복잡하여 Rh보다 침전되기가 어렵기 때문인 것으로 생각된다[12].

(2) 2성분 모의 폐액의 차아인산 침전거동

Fig.6-3은 질산농도가 1M일 때 차아인산 농도에 따른 Pd과 Rh의 2성분계 모의 폐액의 침전율을 나타내었다. 그림을 보면 Pd의 침전율은 Pd만이 존재하는 단일성분에서와 같이 차아인산 농도가 증가함에 따라 증가하여 차아인산 농도가 0.03M이면 여전히 99%이상이 침전되어 Pd의 침전에 미치는 Rh의 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 그리고 Fig.6-4에는 같은 질산농도에서 차아인산 농도에 따른 Pd과 Ru의 2성분계 모의 폐액의 침전율을 나타내었는데 Pd의 침전율은 다양한 Ru 이온들이 Pd의 침전에 영향을 주어 단일성분보다 Ru과 공존할 때가 적을 것으로 예상되었으나 그 차이는 거의 없었다. 또한 Rh과 Ru도 단독으로 존재하거나 Pd을 함유하고 있거나 관계없이 침전율의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.

(3) 3성분 모의 폐액의 차아인산 침전거동

Fig.6-5에는 질산농도가 1M일 때 3성분 모의 폐액(Pd, Rh, Ru)의 침전율을 도시한 그림으로 Pd의 침전율은 단일성분이나 2성분계에서와 마찬가지로 차아인산의 농도가 증가함에 따라 증가하여 차아인산 농도가 0.03M이상이 되면 99% 이상이 침전되어 단일성분과 비슷하였고, 그 차이는 분석오차 범위 이내였다. 그리고 Rh과 Ru의 침전율 변화도 단일성분이나 2성분계에서와 같이 차아인산 농도가 약 0.05M까지는 침전이 일어나지 않았고, 0.05M~0.1M에서는 침전이 미미하게 일어나다가 0.1M이상에서는 침전율이 증가하기 시작하여 단일성분보다 약간 높게 나타났는데 이는 Rh과 Ru의 공침 효과에 기인한 것으로 생각된다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 차아인산 농도가 0.03M이상 0.1M이내의 비교적 넓은 농도범위에서 Pd, Rh, Ru이 함유되어 있는 3성분 모의 폐액으로부터 Rh과 Ru을 거의 침전시키지

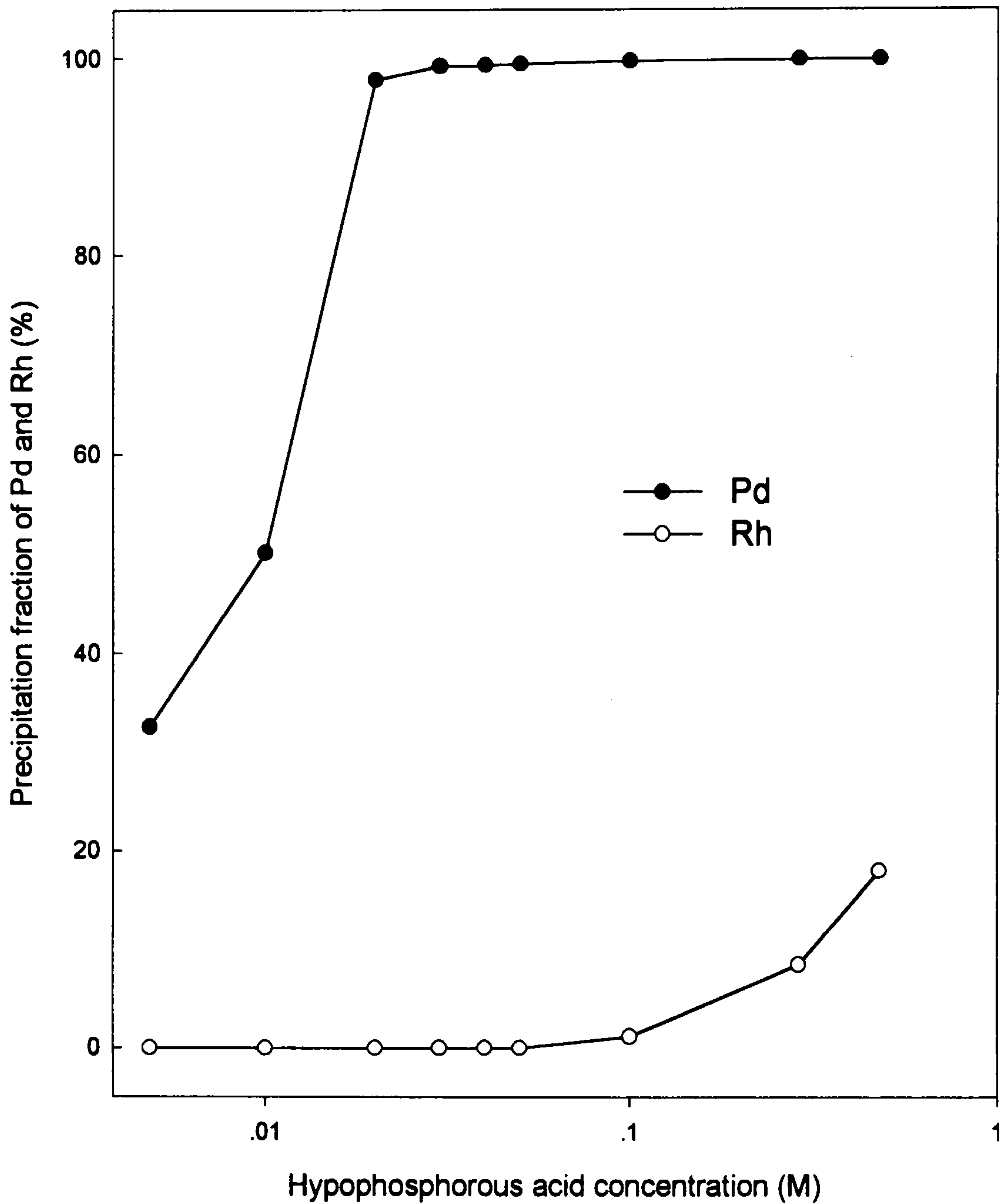


Fig. 6-3 Precipitation fractions of Pd and Rh with the hypophosphorous acid concentration for two components system at $[HNO_3]=1.0$ M.

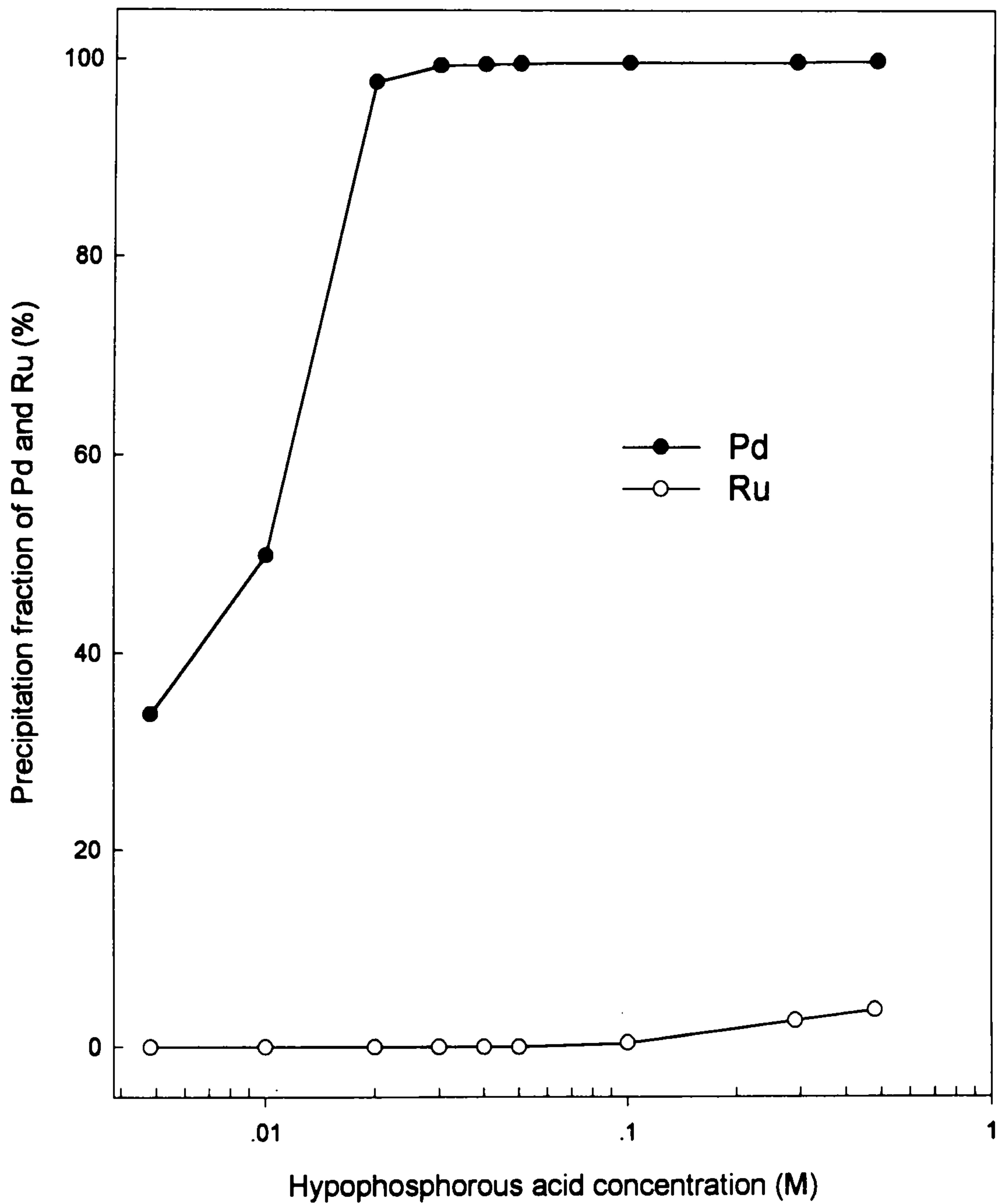


Fig. 6-4 Precipitation fractions of Pd and Ru with the hypophosphorous acid concentration for two components system at $[HNO_3]=1.0$ M.

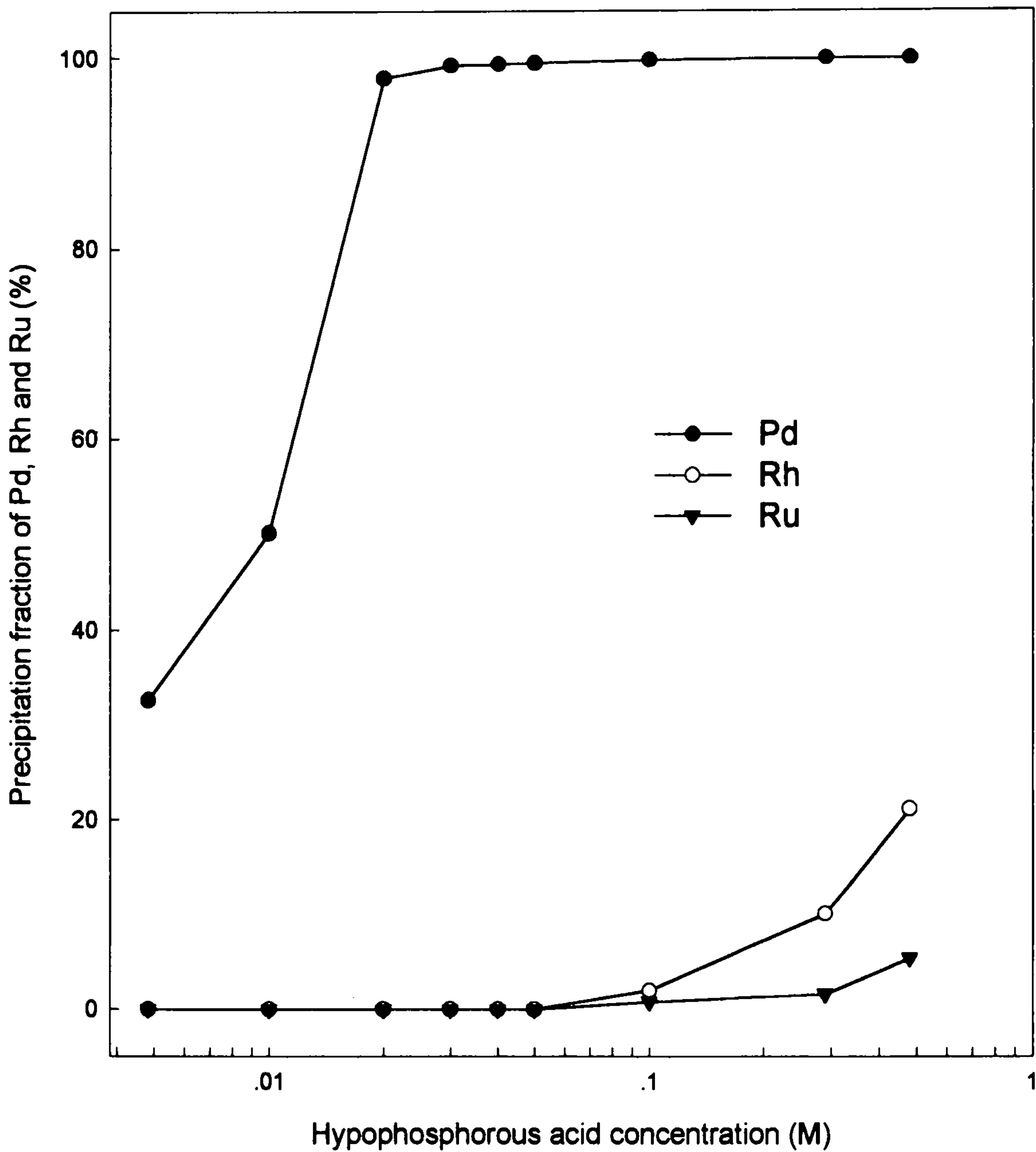


Fig. 6-5 Precipitation fractions of Pd, Rh and Ru with the hypophosphorous acid concentration for three components system at $[HNO_3]=1.0$ M.

않고, Pd을 99% 이상 환원침전 시킬 수 있으므로 차아인산이 Pd의 선택적 분리를 위한 우수한 환원제로 판단된다.

(4) 5성분 모의 폐액의 차아인산 침전거동

Fig.6-6에는 질산농도가 1M일 때 차아인산 농도변화에 따른 5성분계(Pd, Rh, Ru, Cs, Sr)의 침전율 변화를 나타내었다. 그림을 보면 Pd, Rh, Ru의 침전율은 단일성분, 이성분계, 3성분계에서와 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. Cs은 Ru과 같이 차아인산 농도가 0.1M까지는 침전이 거의 일어나지 않다가 그 이상에서 침전이 일어나기 시작하여 차아인산 농도가 0.48M에서는 약 3.3%정도 침전이 일어나 Ru 보다 약간 작게 침전됨을 알 수 있었다. 그러나 Sr은 차아인산 농도가 0.0048M으로 미량 첨가되어도 약 12%가 침전되기 시작하여 0.03M에서는 약 25%정도 침전되었고, 0.03M~0.29M에서는 Sr의 침전율의 변화가 없다가 약 0.29M이상이 되면 침전율이 약간 증가하는 경향을 보였다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 과량으로 차아인산이 첨가되면 Le Chatelier의 원리에 의해 침전이 되지 않던 이온들의 일부가 침전되는 현상과 Sr 만이 Pd과 같은 2가로 차아인산에 의해 환원 침전되는 것으로 사료된다.

(5) 7성분 모의 폐액의 차아인산 침전거동

Fig.6-7에는 질산농도가 1M일 때 차아인산 농도변화에 따른 7성분계(Pd, Rh, Ru, Cs, Sr, Ni, Fe)의 침전율 변화를 나타낸다. 그림을 보면 Pd, Rh, Ru의 침전율은 단일성분, 이성분계, 3성분계, 5성분계에서와 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있고, Cs과 Sr도 5성분계와 비슷한 침전율과 유사한 경향을 보였다. 5성분계 용액에 추가로 첨가된 Ni과 Fe은 Ru과 같이 차아인산 농도가 0.1M까지는 침전이 거의 일어나지 않다가 그 이상에서는 침전이 일어나기 시작하여 차아인산 농도가 0.48M에서는 각각 약 5.4%, 4.5%가 침전되어 Ru 및 Cs과 유사한 침전율을 보였다. 그러나 여전히 Sr이 Pd과 함께 침전되므로 차아인산을 이용하여 선택적으로 Pd을 분리할 때는 Sr의 처리가 문제임을 재차 확인할 수 있었다.

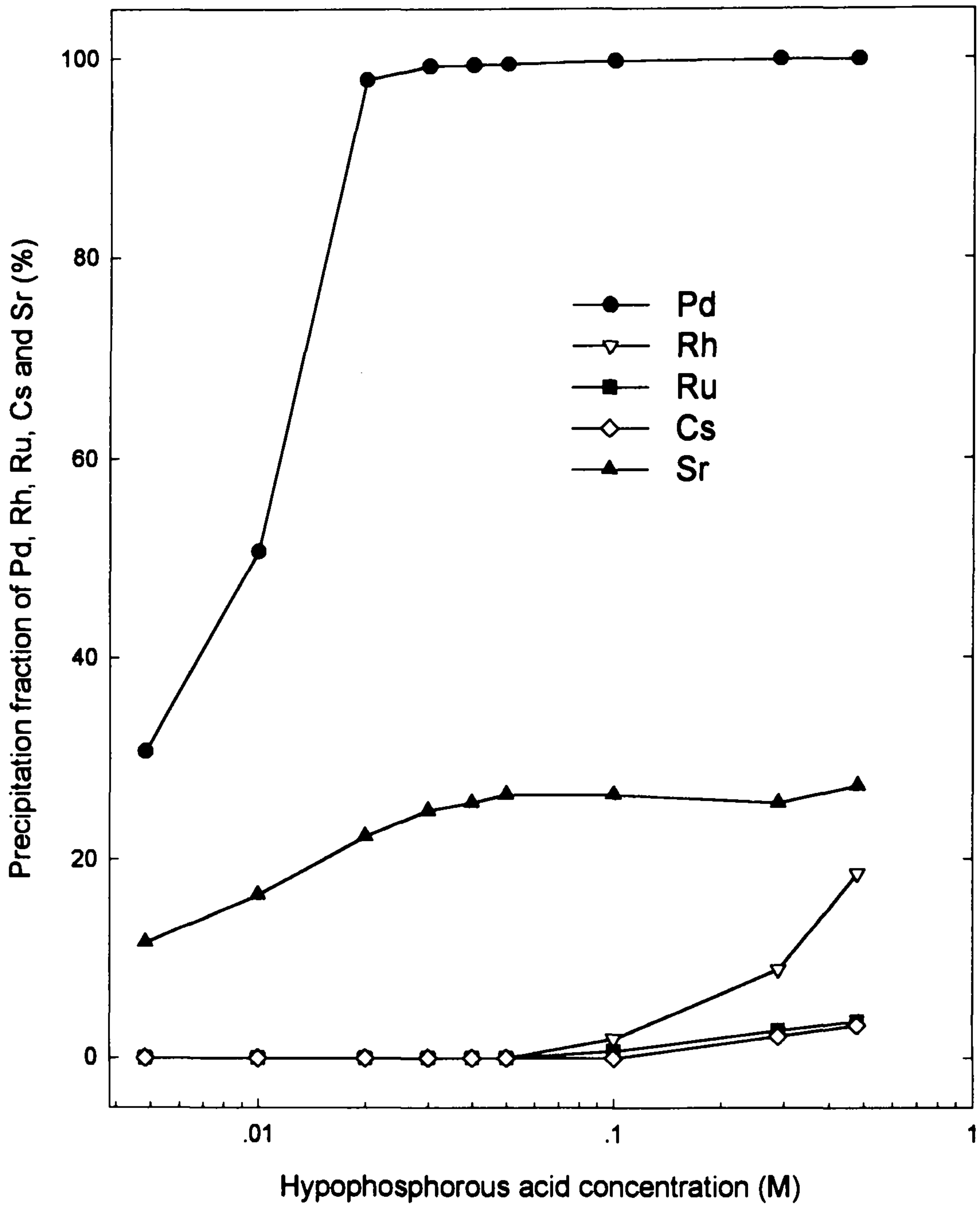


Fig. 6-6 Precipitation fractions of Pd, Rh, Ru, Cs and Sr with the hypophosphorous acid concentration for five components system at $[HNO_3]=1.0$ M.

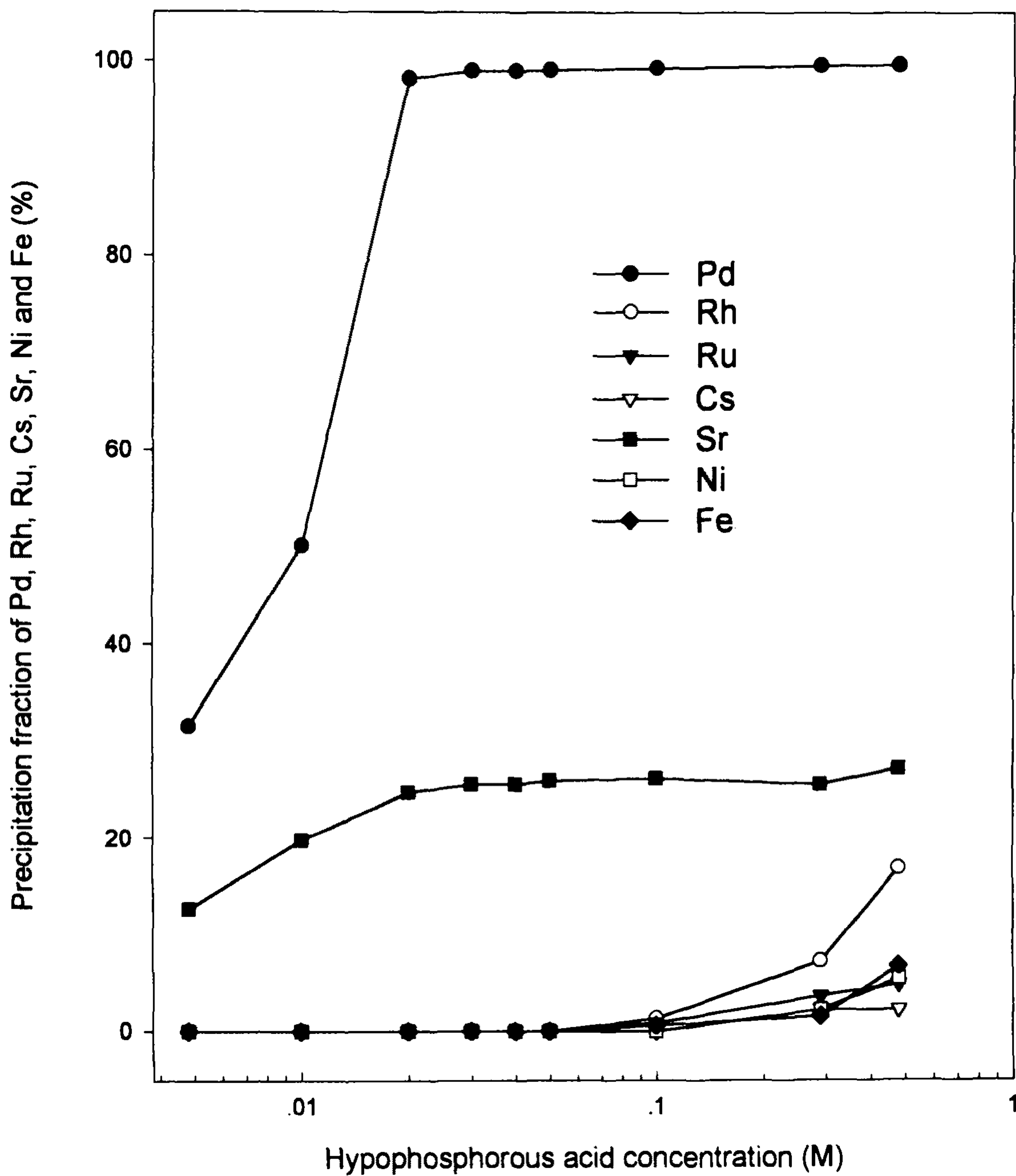


Fig. 6-7 Precipitation fractions of Pd, Rh, Ru, Cs, Sr, Ni and Fe with the hypophosphorous acid concentration for seven components system at $[HNO_3]=1.0$ M.

이상의 다양한 계에서 Pd 침전율을 Fig.6-8에 도시하였는데, 그림과 앞에서 설명한 바와 같이 Pd이 단독으로 존재하거나, Rh이나 Ru과 함께 2성분으로 존재하거나, 아니면 3성분, 5성분, 7성분으로 존재하거나에 관계없이 차아인산 농도가 증가함에 따라 침전율이 증가하고, 침전율의 변화도 거의 없어 차아인산 농도가 0.03M 이상이면 모든 계에서 Pd을 99% 이상 환원 침전시킬 수 있음을 알 수 있다.

나. 질산농도에 따른 모의 폐액의 침전거동

(1) 차아인산 농도에 따른 Pd 침전의 질산농도 영향

Pd이 단독으로 존재하며, 모의용액의 초기 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 농도가 0.018M이고, 차아인산 농도가 0.01M과 0.03M일 때, 질산농도 변화에 따른 Pd의 침전율 변화를 Fig.6-9에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 질산농도가 증가함에 따라 Pd의 침전율은 급격히 감소하여 질산농도가 약 3M 이상에서는 Pd의 침전이 전혀 일어나지 않았다. 다만, 차아인산 농도가 0.03M인 경우 질산농도 0.5M과 1M에서 Pd의 침전율 변화가 거의 없었는데 이는 질산농도가 1M에서도 Pd을 침전시키는데 필요한 차아인산의 양이 충분하여 질산농도 변화가 감지되지 않은 것으로 생각되며, 차아인산 농도가 0.01M으로 낮은 경우는 차아인산의 농도가 낮아 이와 같은 현상이 일어나지 않은 것으로 사료된다.

(2) 질산농도에 따른 Pd 침전의 공존원소 영향

Fig.6-10은 Pd이 단독으로 존재하거나, Rh이나 Ru과 함께 존재하는 경우, 또는 Rh 및 Ru과 함께 존재하는 경우의 질산농도 변화에 따른 Pd의 침전율 변화를 도시하였다. 그림을 보면 Pd이 단독으로 존재하는 경우와 다른 원소들과 함께 존재하는 경우 모두가 질산농도 1M 이하일 때는 Pd 침전율의 변화가 거의 없었으나, 질산농도가 1M 보다 커지면 Pd이 단독으로 존재하는 경우에는 질산농도가 증가함에 따라 Pd의 침전율이 급격히 감소하여 질산농도가 3M에 도달하면 침전이 전혀 일어나지 않았으나, 그 외의 경우 질산농도가 1M 보다 크고 대략 3M사이에서는 Pd의 침전율 하락이 완

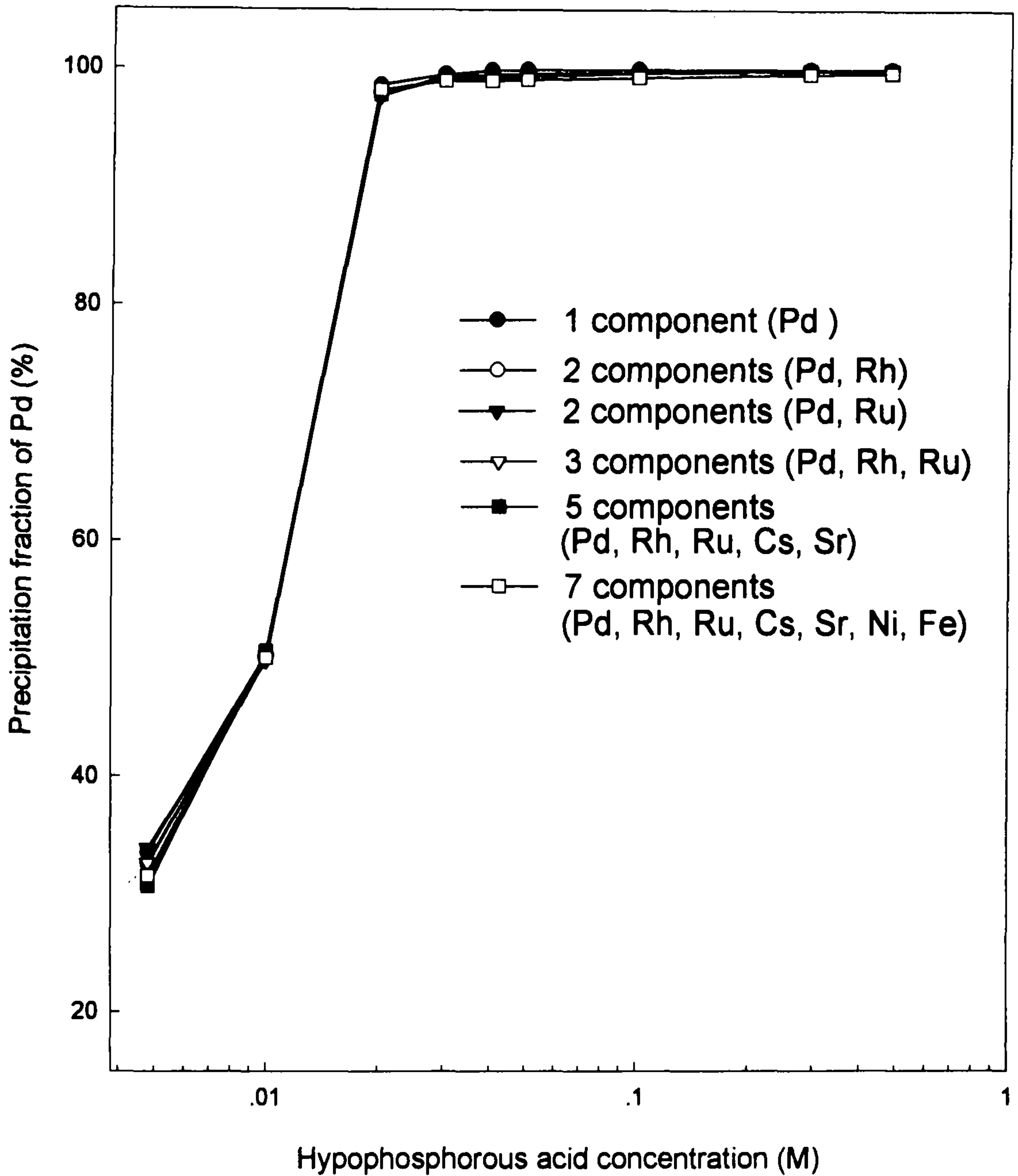


Fig. 6-8 Precipitation fraction of Pd with the hypophosphorous acid concentration for different component systems at $[HNO_3]=1.0$ M.

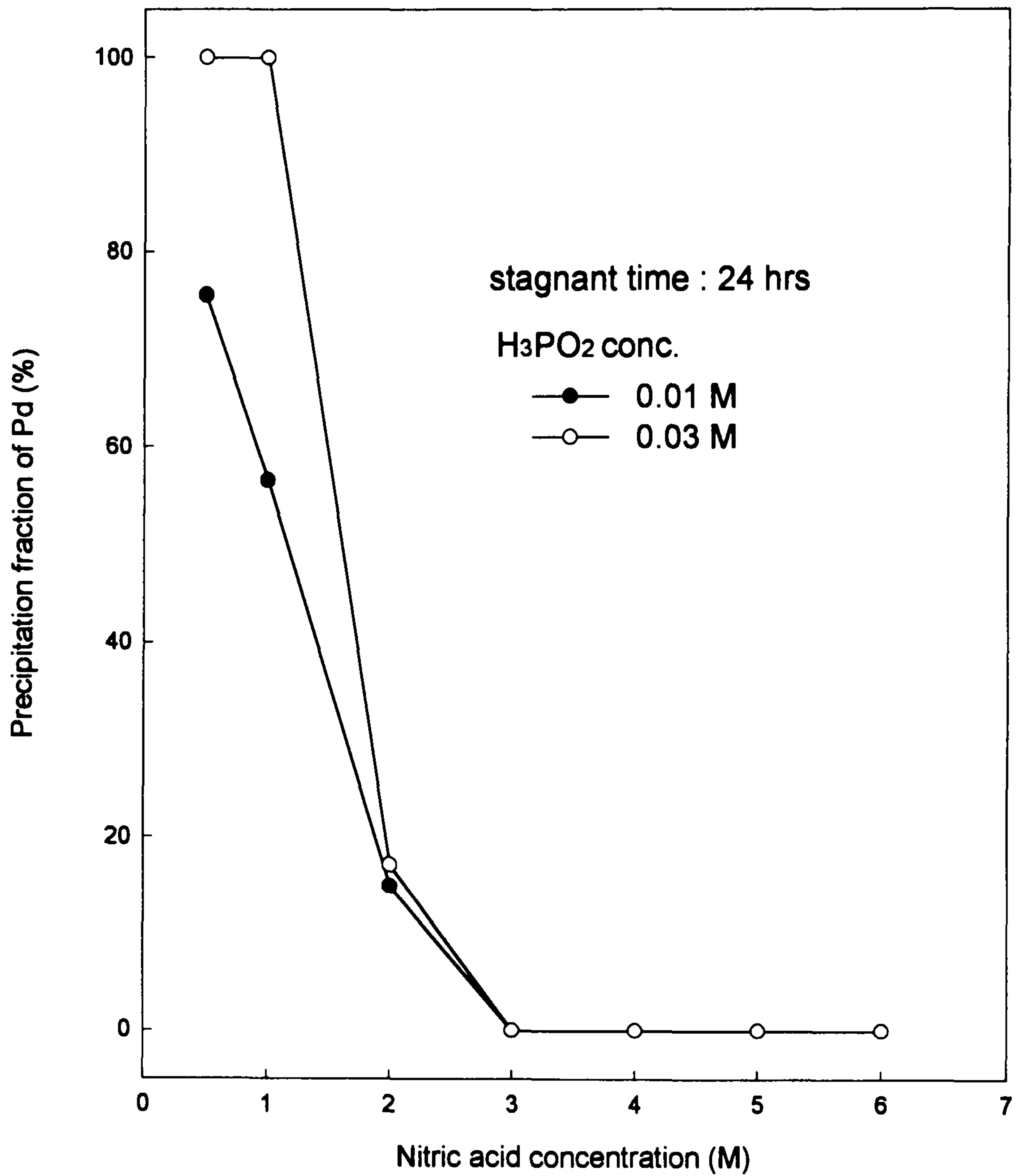


Fig. 6-9 Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration for different hypophosphorous acid concentrations.

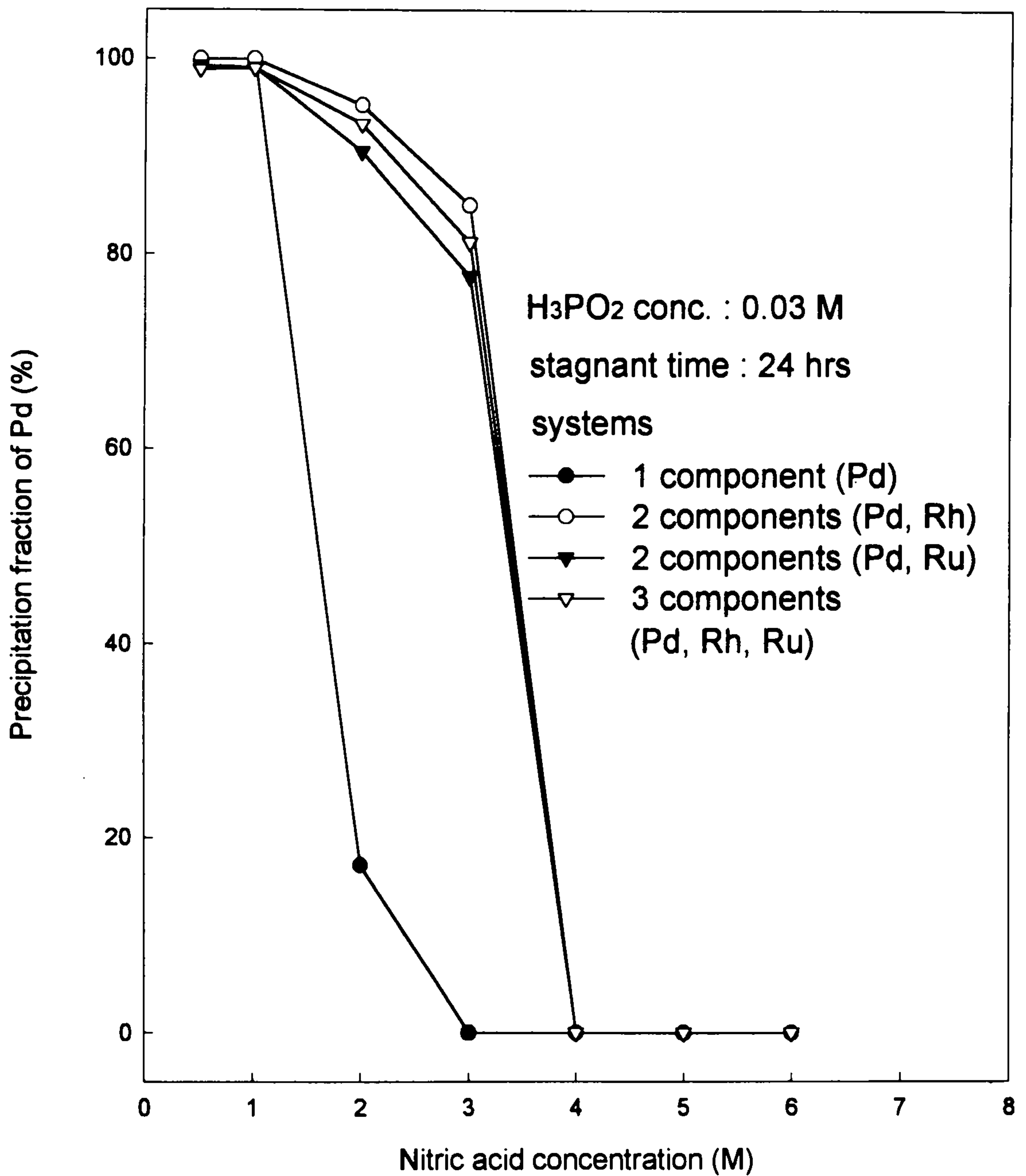


Fig. 6-10 Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration for different component systems.

만하게 일어나서 질산농도가 3M이 되어도 침전율이 약 78% 이상을 유지 하다가 그 이상이 되면 급격히 감소하여 4M정도에서는 전혀 침전이 일어나지 않았다. 그리고 질산농도가 약 1M에서 3M사이에서는 Pd이 Rh과 같이 존재하는 경우가 Ru과 함께 있는 경우보다 Pd의 침전율이 약간 높고, Rh과 Ru이 다 함께 존재하는 경우가 그 중간 정도를 나타내고 있다. 이는 공존원소에 의한 Pd의 용해도 감소와 질산 농도에 따른 Ru 이온들의 산화상태변화 때문에 일어나는 현상으로 생각된다[12].

(3) 질산농도에 따른 Pd, Rh 및 Ru의 침전거동

모의 폐액의 초기 Pd, Rh, 및 Ru의 농도가 각각 0.018M, 0.008M, 0.034M이고, 차아인산 농도가 0.03M일 때 질산농도 변화에 따른 Pd, Rh, Ru의 침전율 변화를 Fig.6-11에 나타내었다. Pd의 침전율은 앞에서 설명한 바와 같이 질산농도가 0.5M과 1M사이에서는 Pd이 거의 전부 침전되어 침전율 변화가 없었고, 그 이상에서는 완만하게 감소하다가 3M이상에서는 급격히 감소하여 4M에서는 침전이 전혀 일어나지 않았고, Rh과 Ru은 0.5M의 질산농도에서 약 2% 이내의 침전이 일어나나 질산농도가 1M 이상이 되면 침전이 일어나지 않았다. 이와 같이 Pd 이온이 Pd 금속으로 환원 침전되나, Rh 이온과 Ru 이온이 금속으로 환원되지 않는 조건은 질산농도가 1M 이상이나 질산농도가 증가하면 차아인산의 첨가량도 증가되므로, 차아인산 첨가량을 최소로 하면서 Pd을 선택적으로 분리할 수 있는 질산농도는 약 1M 정도임을 알 수 있다.

다. 정치시간에 따른 모의폐액의 침전거동

(1) 질산농도에 따른 Pd 침전의 정치시간 영향

Fig.6-12에 Pd이 단독으로 존재하며 모의용액의 초기 Pd의 농도가 0.018M이고, 차아인산 농도가 0.01M과 0.03M일 때, 질산농도 변화에 따른 Pd의 침전율을 정치시간에 따라 도시하였다. 그림에서 보면 차아인산 농도가 0.01M인 경우 전 질산농도 범위에서 Pd의 침전율은 정치시간이 48시간에 도달하기까지는 거의 변화가 없다가 72시간이 되면 감소하였고, 차아인

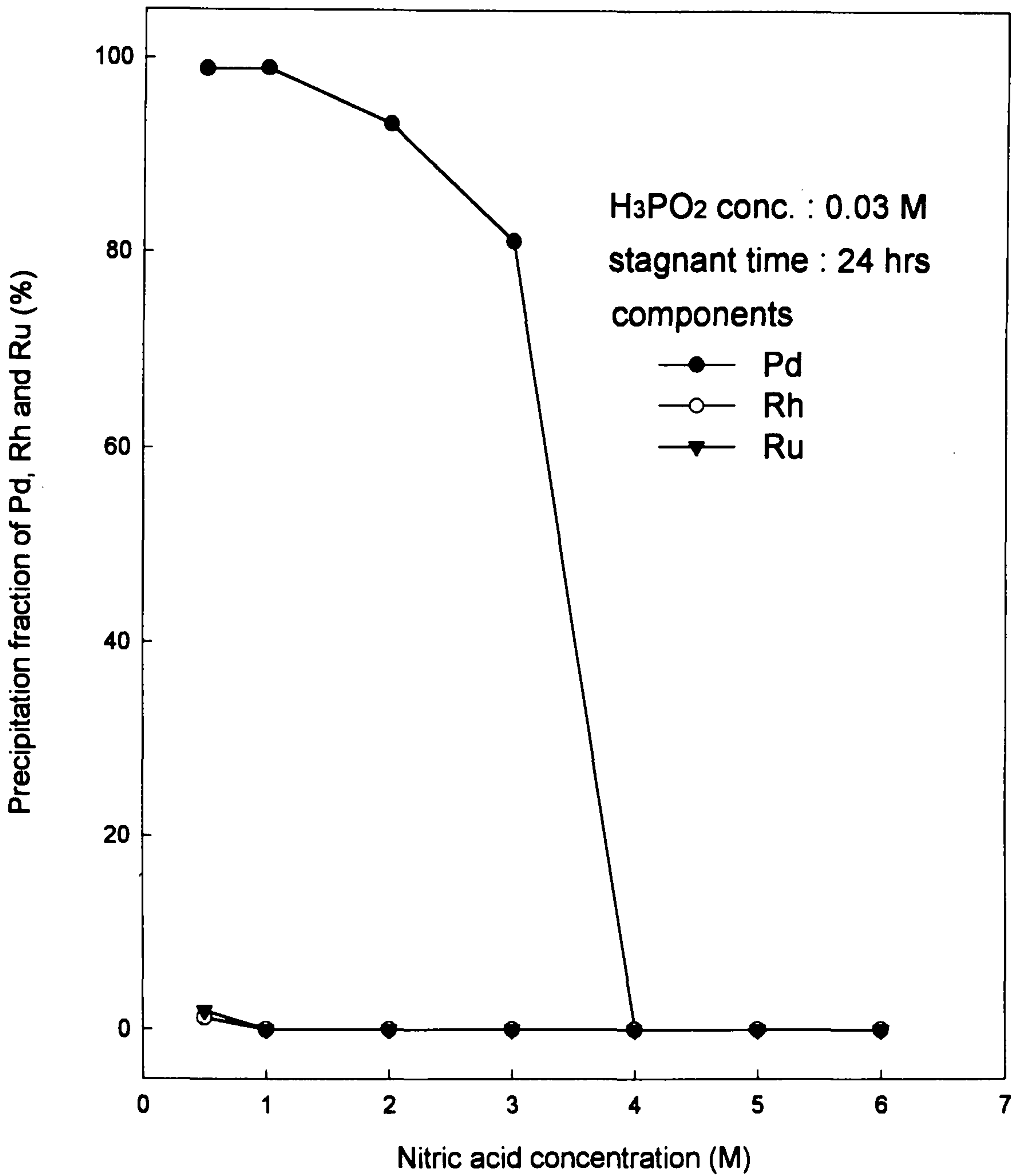


Fig. 6-11 Precipitation fractions of Pd, Rh and Ru with the nitric acid concentration at 3 components system.

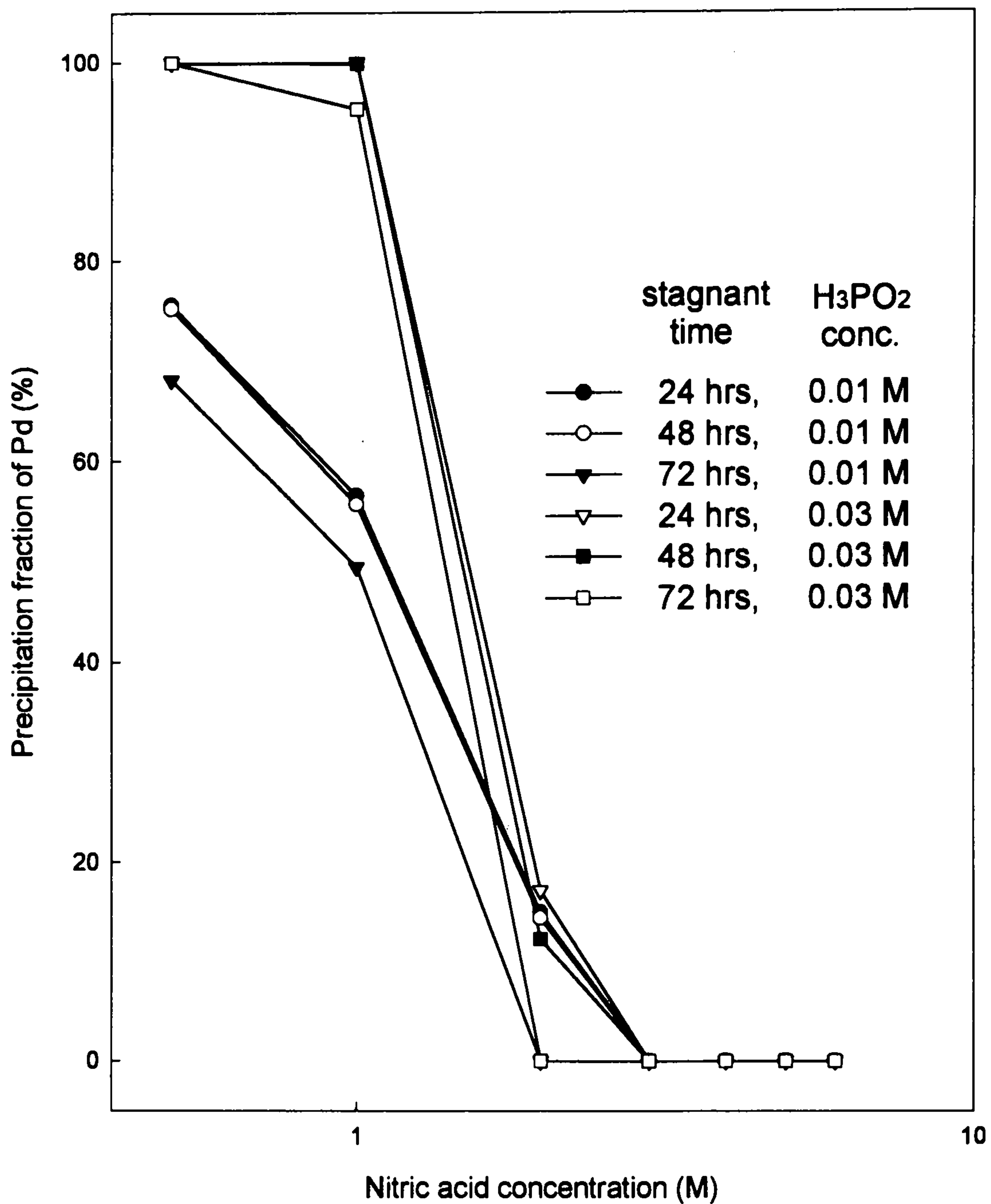


Fig. 6-12 Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration for different stagnant times.

산 농도가 0.03M인 경우 약 1M의 질산농도까지는 정치시간이 48시간이 되어도 Pd의 침전율 변화가 거의 없다가 72시간에서는 감소하였으며, 그 이상의 질산농도에서는 정치시간이 길어짐에 따라 Pd의 침전율은 감소하였다. 이는 Pd 침전물이 질산농도가 증가하면 용해도가 증가하여 Pd 침전물이 정치시간에 따라 재 용해되기 때문인 것으로 생각된다.

(2) 차아인산 농도에 따른 Pd 침전의 정치시간 영향

차아인산을 0.0048M에서 0.48M으로 변화시키면서 정치시간 변화에 따른 Pd의 침전율 변화를 Fig.6-13에 도시하였다. 그림에서 보여 주는 바와 같이 차아인산 농도가 약 0.03M이면 정치시간이 48시간이 되어도 Pd의 침전율 변화는 없었고, 72시간에서는 약간 감소하였으나 차아인산 농도가 0.05M 이상 되면 72시간의 정치시간에서도 Pd의 침전율 변화는 관찰되지 않았다. 이는 차아인산 농도가 증가하면 과잉으로 남아 있던 차아인산이 재 용해되는 Pd 이온을 전부 Pd 금속으로 재 환원 및 재 침전시켜 주기 때문인 것으로 생각된다.

3. 아스코빅산($C_6H_8O_6$)에 의한 환원 침전

Fig.6-14은 Pd 단독으로 존재하고 질산 농도가 0.5M~5M인 1성분계 모의 폐액에서 아스코빅산의 첨가량 변화에 따른 Pd의 침전 거동을 나타낸 그림으로, 아스코빅산의 농도를 0.01M~0.16M 까지 변화시켰다. 아스코빅산의 농도가 증가함에 따라 용액 내 Pd의 침전율이 증가함을 알 수 있으며, 질산 0.5M~2M까지의 용액에서는 0.03M의 아스코빅산으로, 3M과 4M인 용액에서는 0.035M의 아스코빅산을 첨가시켰을 때 Pd이 100% 침전됨을 보여주고 있다. 그러나 질산이 5M인 용액에서는 아스코빅산을 0.16M 첨가해도 침전율은 5%이내에 머물러 Pd의 침전율은 질산 농도가 증가함에 따라 감소함을 보여주고 있다. 그리고 아스코빅산은 수용액상에서 다음과 같이 해리하여 H_2A , HA^- , A^{2-} 와 같은 ascobate의 화학종들이 존재하고[24], 수용액 내에서의 금속이온에 대한 이들 화학종의 환원전위는 pH의 영향을 받으며, H_2A

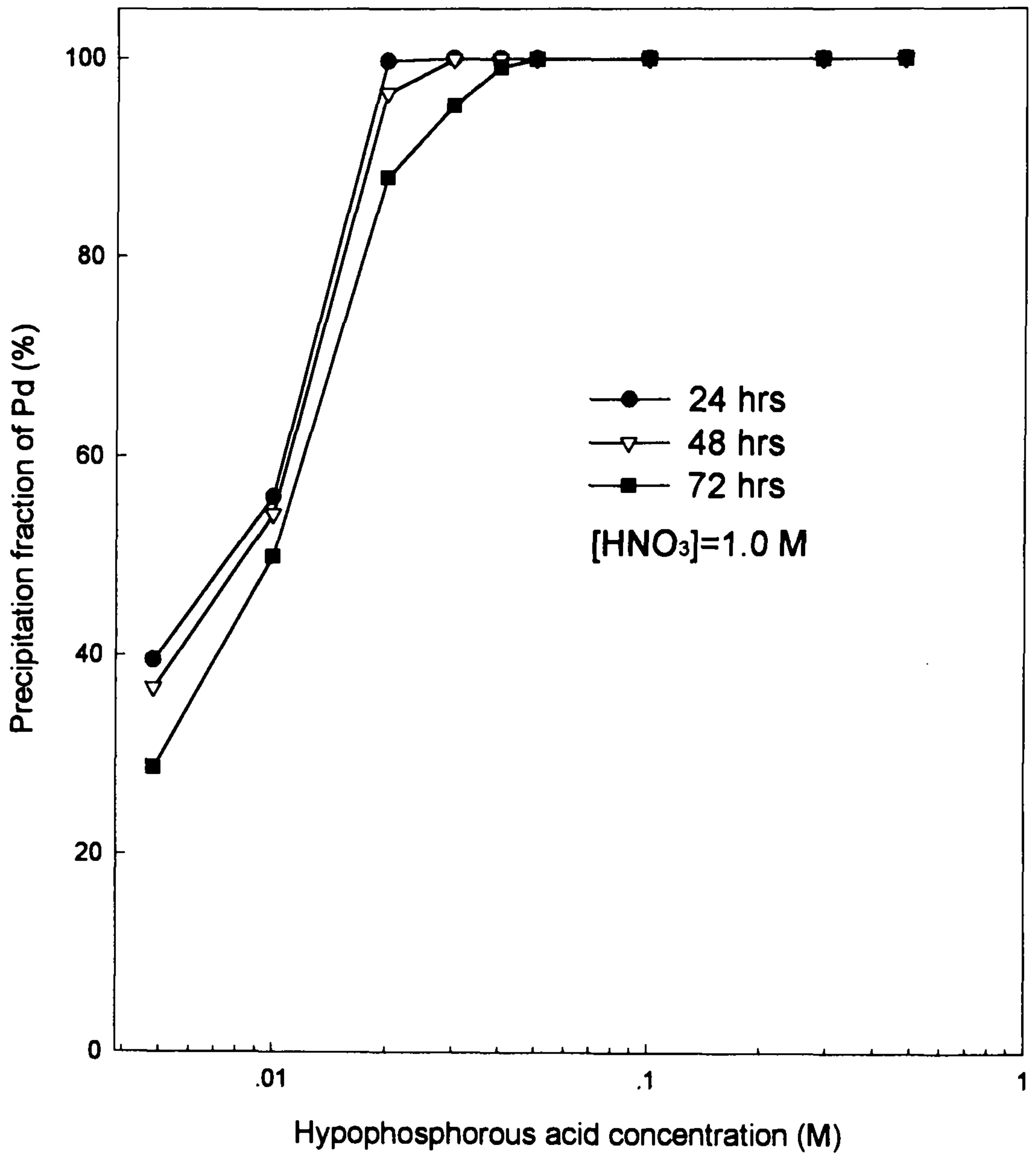


Fig. 6-13 Precipitation fraction of Pd with the hypophosphorous acid concentration for different stagnant times.

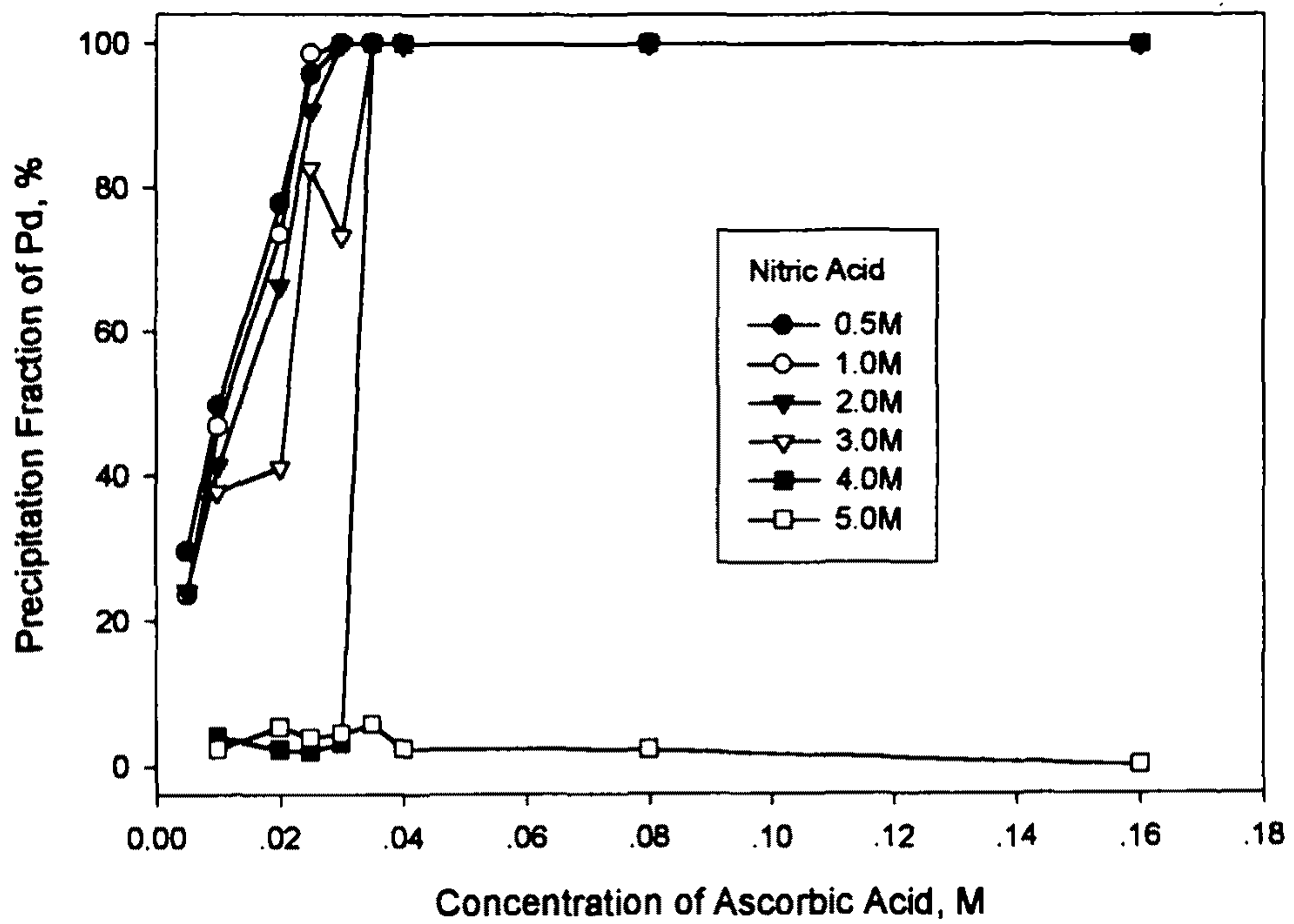


Fig.6-14 Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid.

는 강산 용액에서 반응하기 쉬운 것으로 알려져 있다.[25,26]

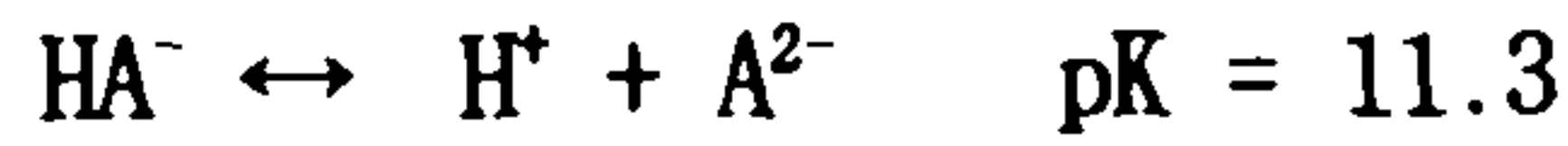
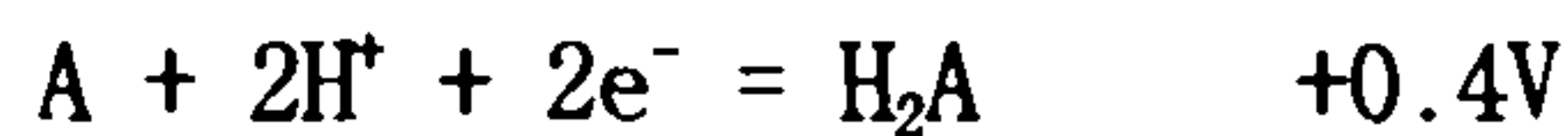


Table 6-5는 모의 폐액내 함유된 각 원소들의 산화/환원 표준 전위로서 Pd, Rh, Ru, Fe 및 Mo이 아스코빅산에 의해 환원 가능함을 보여주고 있다.

Table 6-5 Redox system and standard potentials of various elements

Element	Reduction-Oxidation system	Standard potential, V
Pd	$\text{Pd}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Pd}(\text{s})$	+0.915
Rh	$\text{Rh}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Rh}(\text{s})$	+0.76
Ru	$\text{Ru}^{+4} + \text{e}^- = \text{Ru}^{+3}$	+0.908
Zr	$\text{Zr}^{+4} + 4\text{e}^- = \text{Zr}(\text{s})$	-1.392
Mo	$\text{MoO}_2^{+2} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{MoO}^{+3}$	+0.48
Fe	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{+2}$	+0.771
Nd	$\text{Nd}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Nd}(\text{s})$	-2.32
Cs	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}(\text{s})$	-2.92
Sr	$\text{Sr}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Ni}(\text{s})$	-0.25

H_2A 와 A(dehydroascobic acid)사이의 산화/환원 반응은 다음과 같다[27].



이 원소 중 환원 가능한 원소들의 반쪽 전위와 아스코빅산의 환원전위를 결합한 완전한 화학반응식과 그때의 환원 전위를 Table 6-6에 나타내었다. 따라서 Pd 이온은 아스코빅산과 다음과 같이 반응하여 Pd 금속이 침전하고, 질산 농도가 증가함에 따라 Pd은 이온 상태로 존재한다.

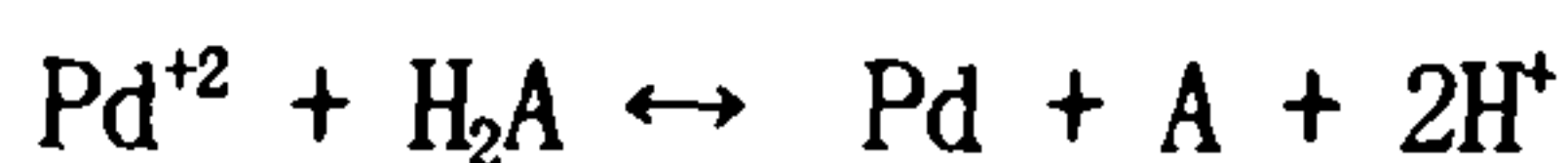


Table 6-6 Reduction potentials of various elements by ascorbic acid

Reduction chemical reaction	Values of potential, V
$\text{Pd}^{+2} + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow \text{Pd} + \text{A} + 2\text{H}^+$	+0.515
$2\text{Rh}^{+3} + 3\text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Rh} + 3\text{A} + 6\text{H}^+$	+0.34
$2\text{Ru}^{+4} + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Ru}^{+3} + \text{A} + 2\text{H}^+$	+0.508
$\text{MoO}_2^{+2} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow \text{MoO}_2^{+3} + \text{A}$	+0.08
$\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{A} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{+2} + \text{A} + 2\text{H}^+$	+0.371

Fig.6-15와 6-16은 질산 농도가 0.5M과 3M인 용액에서 아스코빅산을 0.01M에서 0.16M로 첨가시켰을 때 교반 후 1시간에서 3일까지 방치시켰을 경우 Pd의 침전을 변화를 나타낸 그림이다. 질산농도 0.5M에서는 아스코빅산의 첨가량에 관계없이 모든 시간에서 Pd의 침전율은 거의 일정하였다. 그리고 3M에서도 아스코빅산을 0.03M 이상 첨가한 경우에는 방치 시간에 관계없이 일정하였으나, 0.025M 이하에서는 1일 이상 방치 후 Pd의 침전율은 약 5% 이하로 감소하였다. 용액의 질산 농도가 높고 첨가된 아스코빅산의 양이 많지 않은 경우 생성된 Pd 금속은 1일 이내에 재용해되는 것으로 나타났다. 따라서 아스코빅산을 사용하여 침전시킨 Pd 금속은 가능한 한 신속히 고/액 분리 해야 할 것으로 판단된다.

Fig.6-17는 백금족 원소들로 구성된 3성분계 용액에서 아스코빅산의 첨가량 변화에 따른 Pd의 침전 거동을 질산농도 변화에 따라 나타낸 그림으로, 질산농도 0.5M~2M인 용액에서는 0.03M 아스코빅산에서, 3M~4M인 용액에서는 0.04M의 아스코빅산에서 Pd이 99.9% 이상 침전되었다. 3성분계에서의 Pd의 침전 거동은 1성분계 용액과 유사한 경향을 나타내고 있으나, 질산 농도가 높은 용액의 경우 Pd을 침전시키기 위해서는 아스코빅산이 좀 더 필요한 것으로 나타났다. 이는 Table 6-6에 나타낸 바와 같이 Rh^{+3} 과 Ru^{+4} 이온이 각각 Rh(s) 와 Ru^{+3} 이온으로 환원되는데 기여하여 아스코빅산이 좀 더 필요했던 것으로 추정된다.

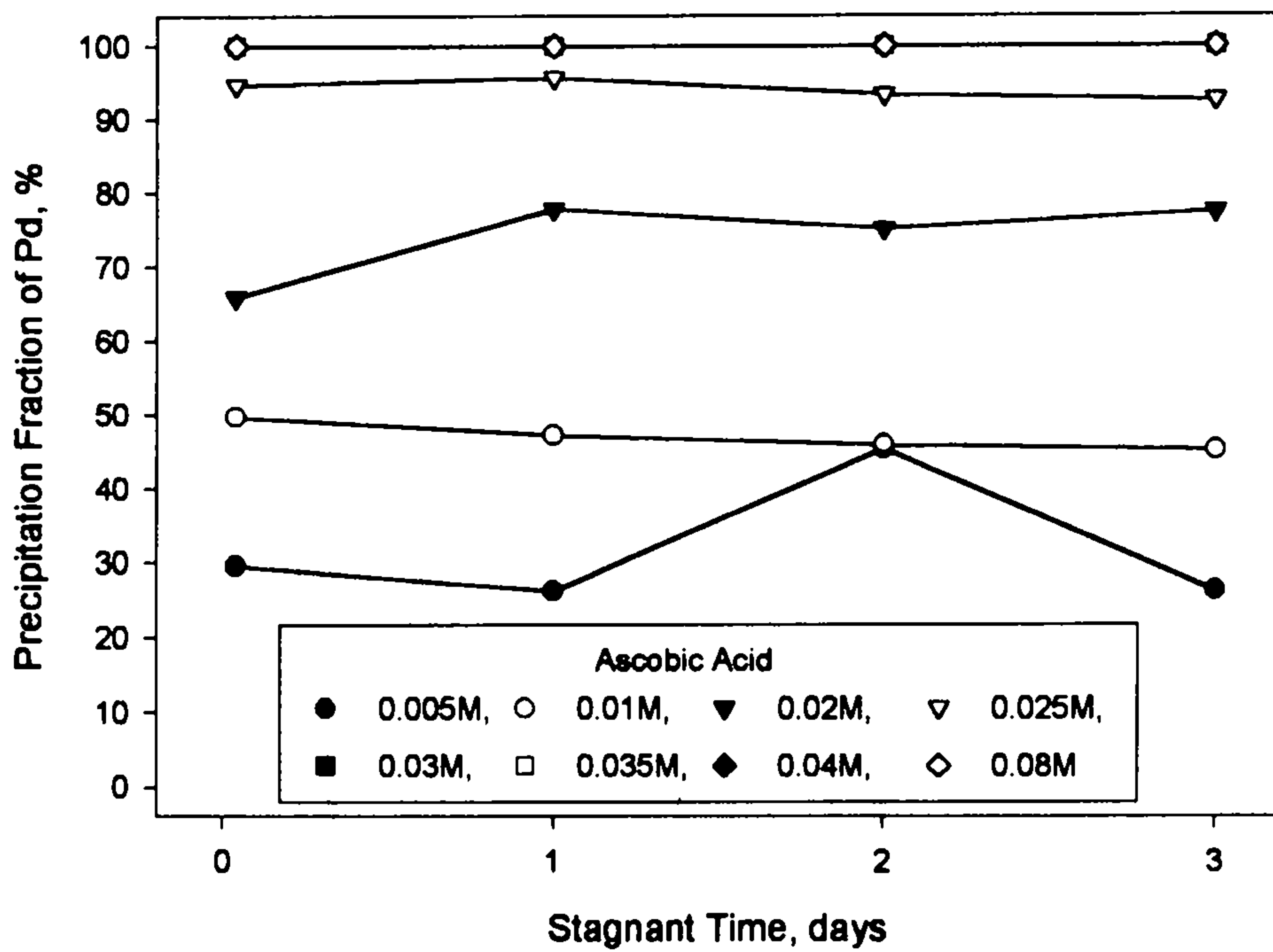


Fig. 6-15 Precipitation fraction of Pd with stagnant time at $[HNO_3] = 0.5M$.

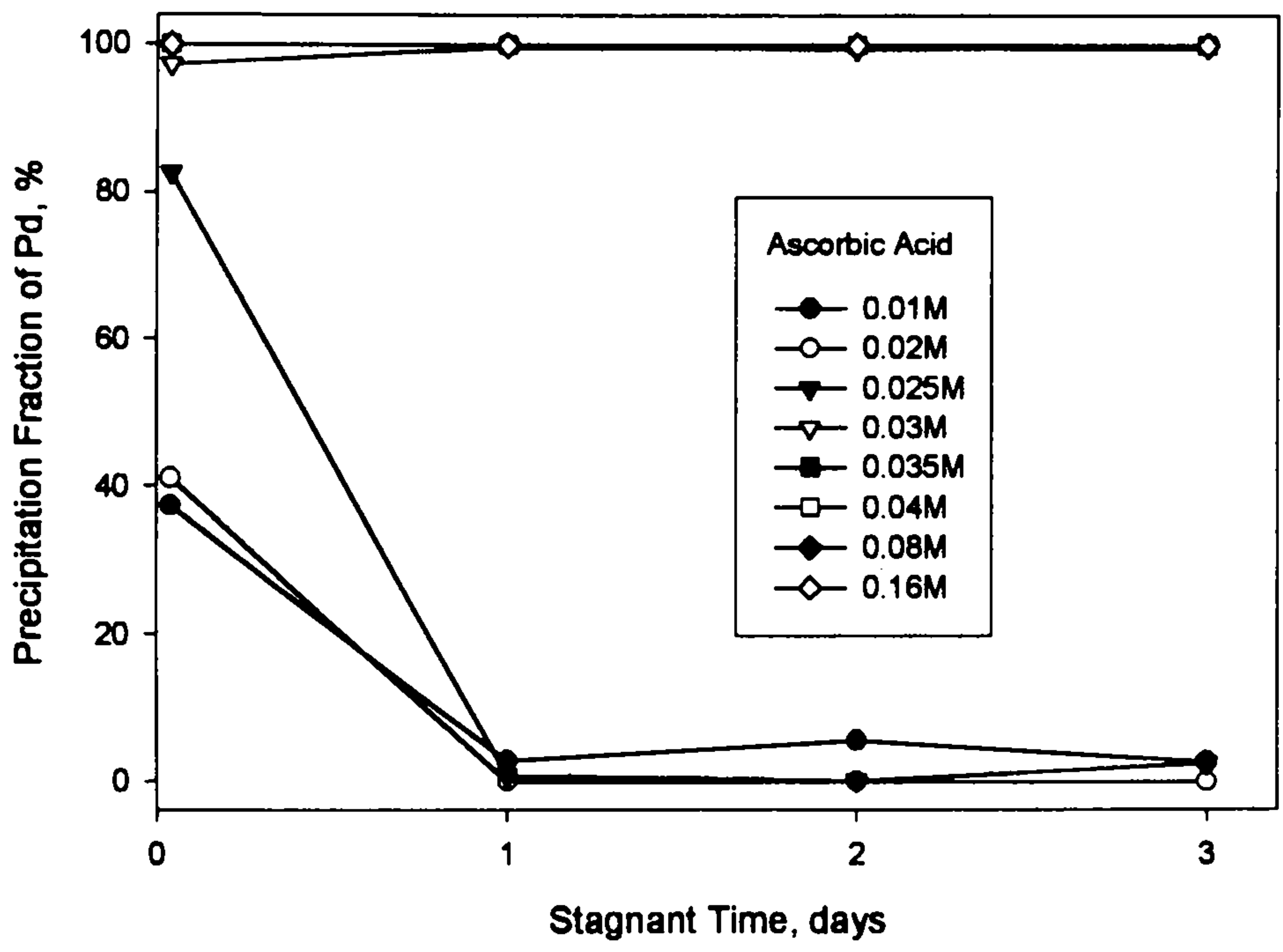


Fig. 6-16 Precipitation fraction of Pd with stagnant time at $[HNO_3] = 3.0M$.

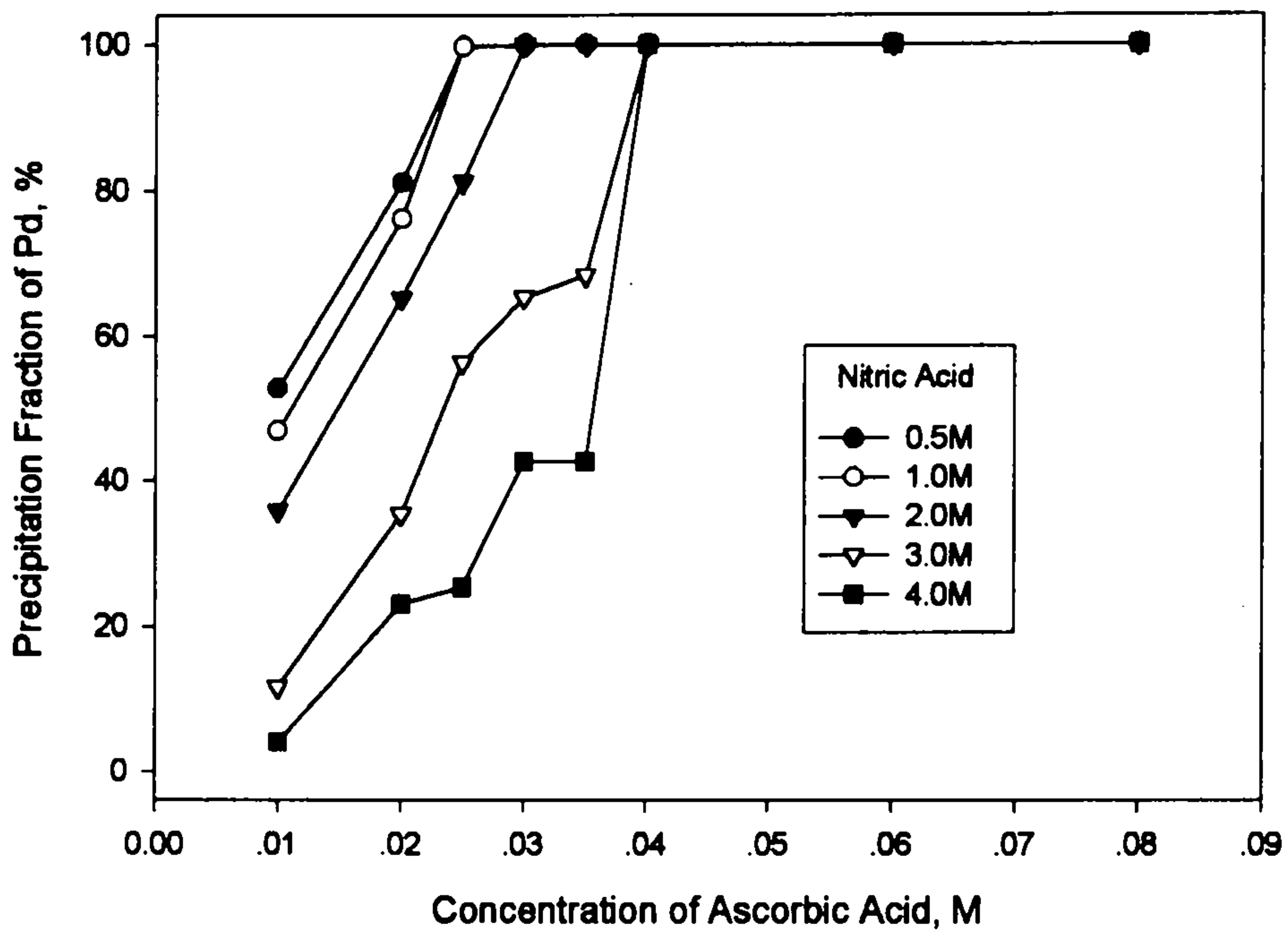


Fig. 6-17 Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 3 components.

Fig.6-18와 6-19은 질산 농도 0.5M과 2M에서의 Pd, Rh, Ru의 침전율을 나타낸 그림으로 Ru은 전혀 침전되지 않았으나 Rh은 질산이나 아스코빅산의 농도에 큰 영향없이 약 6% 이하 침전되었다. 이는 Ru의 경우 Ru³⁺로 환원되어 침전이 안된 것으로 판단되며, Rh은 Pd 보다는 환원전위가 작고 양론계수 측면에서 더 많은 양의 아스코빅산이 필요하여 미량 침전된 것으로 추정된다.

Fig.6-20은 다성분계(Pd-Rh-Ru-Zr-Mo-Fe-Nd-Cs-Sr-Ni)용액에서 아스코빅산의 첨가량 변화에 따른 Pd의 침전 거동을 여러 가지 질산농도에 따라 나타낸 그림이다. 질산농도 3M과 4M에서는 아스코빅산이 0.08M 첨가되었을 경우 Pd은 약 87%, 59% 침전되었으며, 0.5M에서 2M에서는 아스코빅산을 0.06M 첨가하였을 경우 99.5% 이상 침전되었다. 이 또한 1성분계 및 3성분계에서의 침전 거동과 유사한 양상을 보여주고 있으나 Pd을 침전시키기 위해서는 더 많은 양의 아스코빅산이 필요한 것으로 나타났다.

Fig.6-21과 6-22는 질산농도 0.5M과 2M에서 각 원소들의 침전율을 나타낸 그림이다. Mo 등과 같은 원소는 질산농도나 아스코빅산의 첨가량에 관계없이 약 2% 내에서 침전되는 경우도 있으나 침전율이 경향성을 띠지 못하고 있고 기타 다른 원소도 마찬가지로 양상을 나타내고 있어 분석상의 오차로 생각된다. 따라서 Pd을 제외한 모든 원소들은 침전이 안된 것으로 나타났다. 그러나 Rh의 경우는 3성분계에서는 미량 침전된 반면 다성분계에서는 침전이 전혀 안된 것으로 나타났다

제 5 절 결 언

1. 차아인산 침전실험

모의 폐액에 함유되어 있는 Pd을 선택적으로 분리하기 위한 환원제 선정 실험과 차아인산 농도를 0.0048M~0.48M, 질산농도를 0.5M~6M, 정치시간을 24시간~72시간으로 변화시키면서 공존원소들이 Pd의 환원침전에

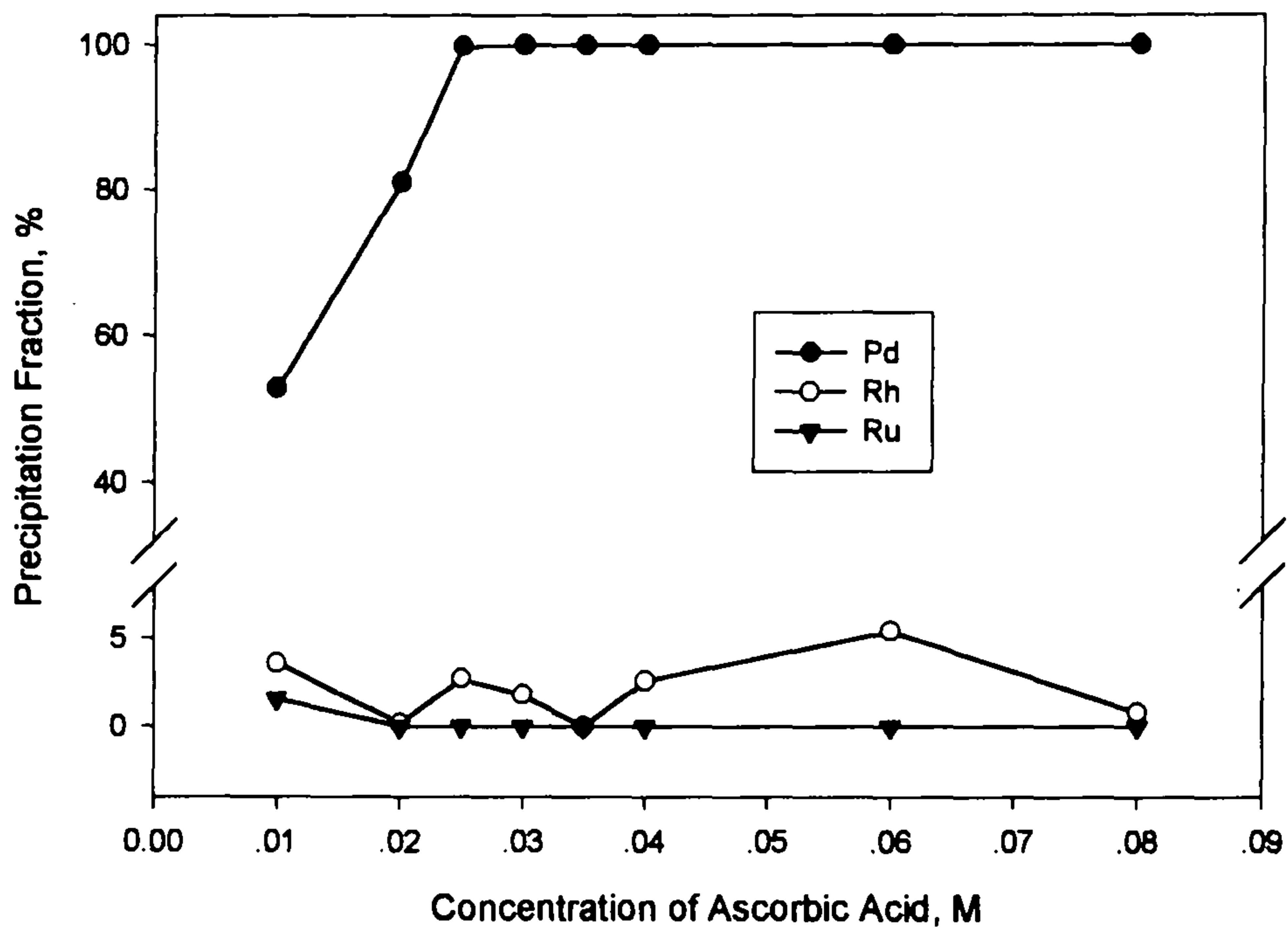


Fig. 6-18 Precipitation fraction of each element with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 3 components at $[\text{HNO}_3] = 0.5\text{M}$.

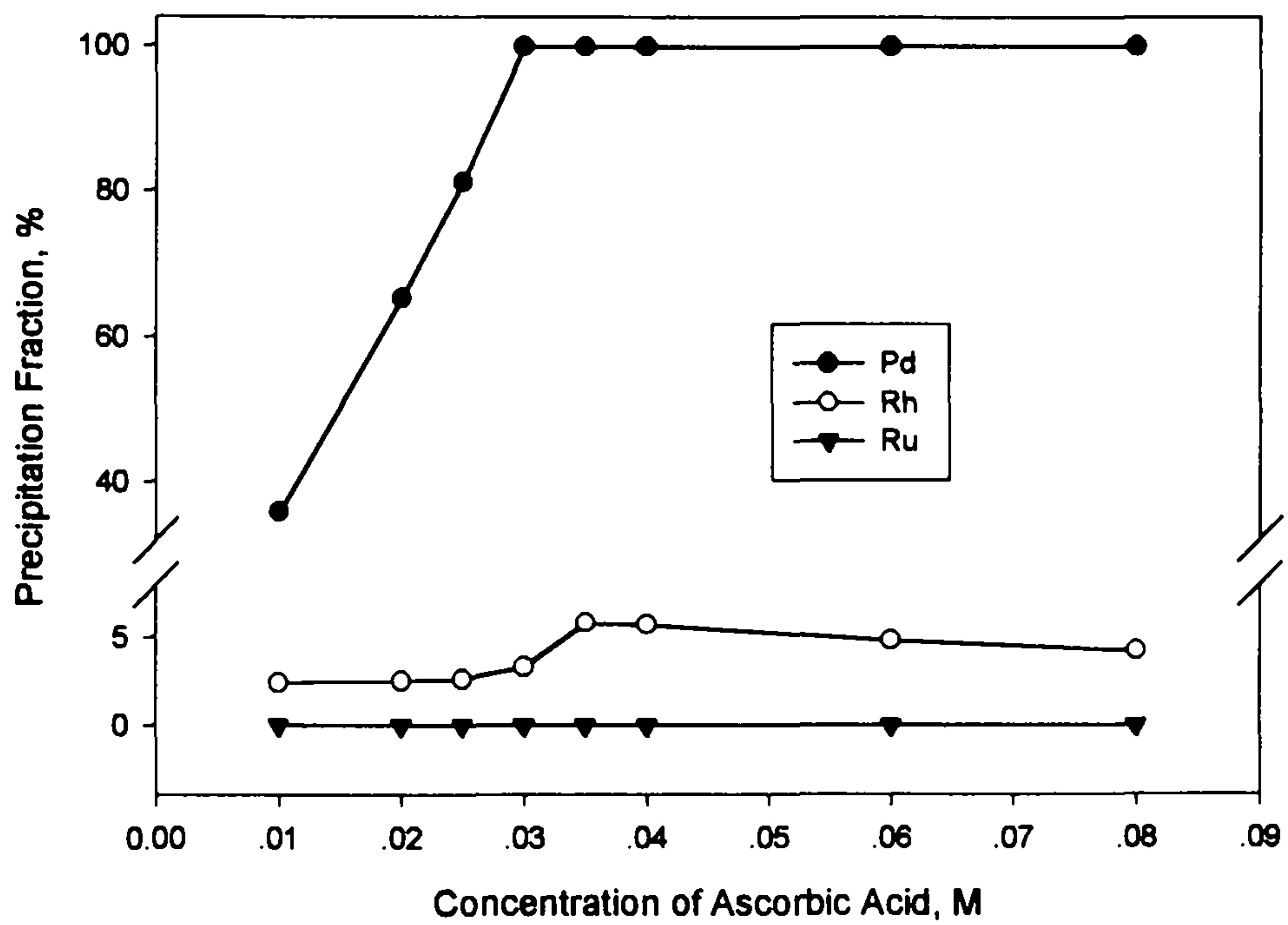


Fig. 6-19 Precipitation fraction of each element with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 3 components at $[\text{HNO}_3] = 2.0\text{M}$.

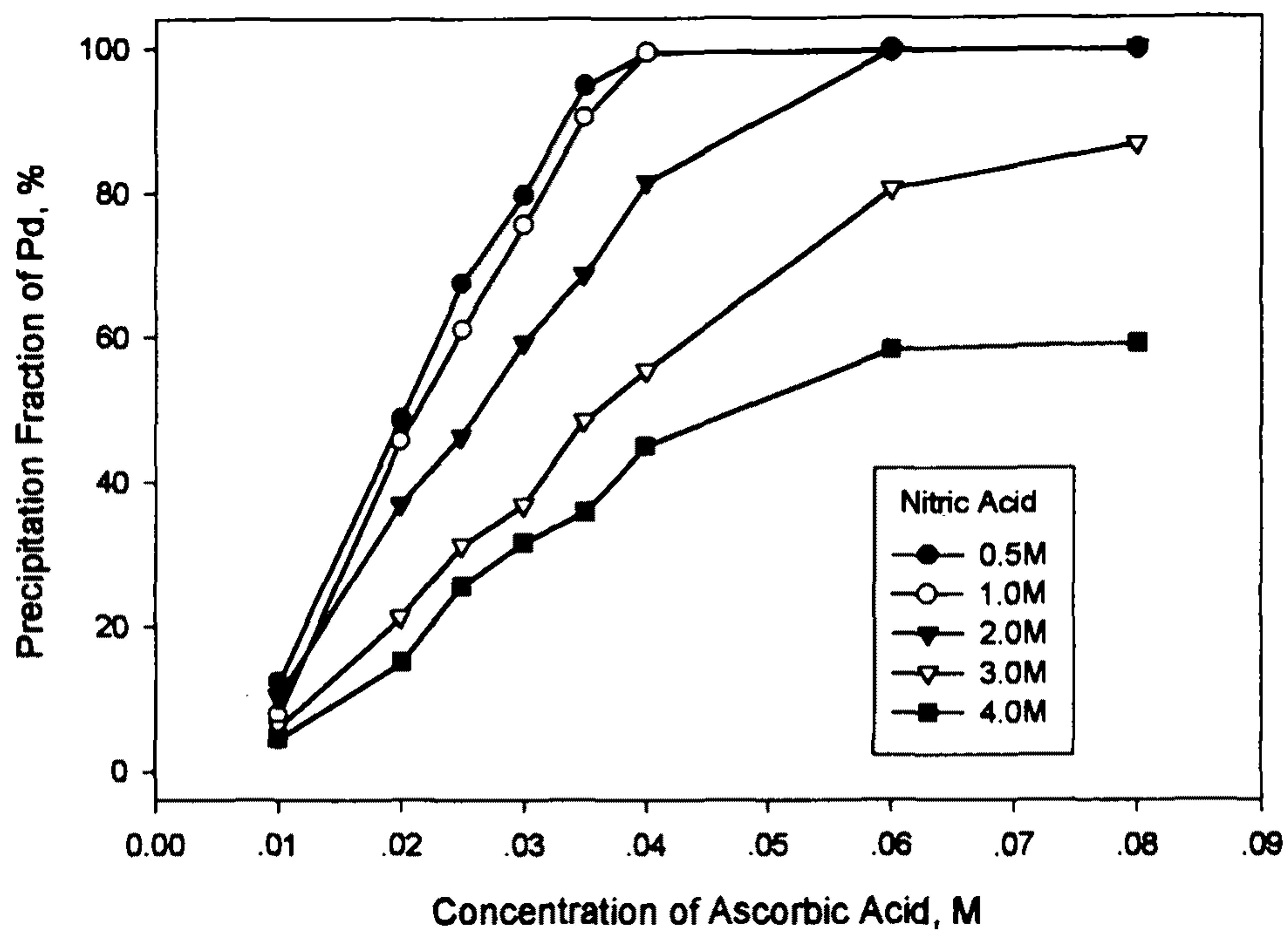


Fig. 6-20 Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 10 components

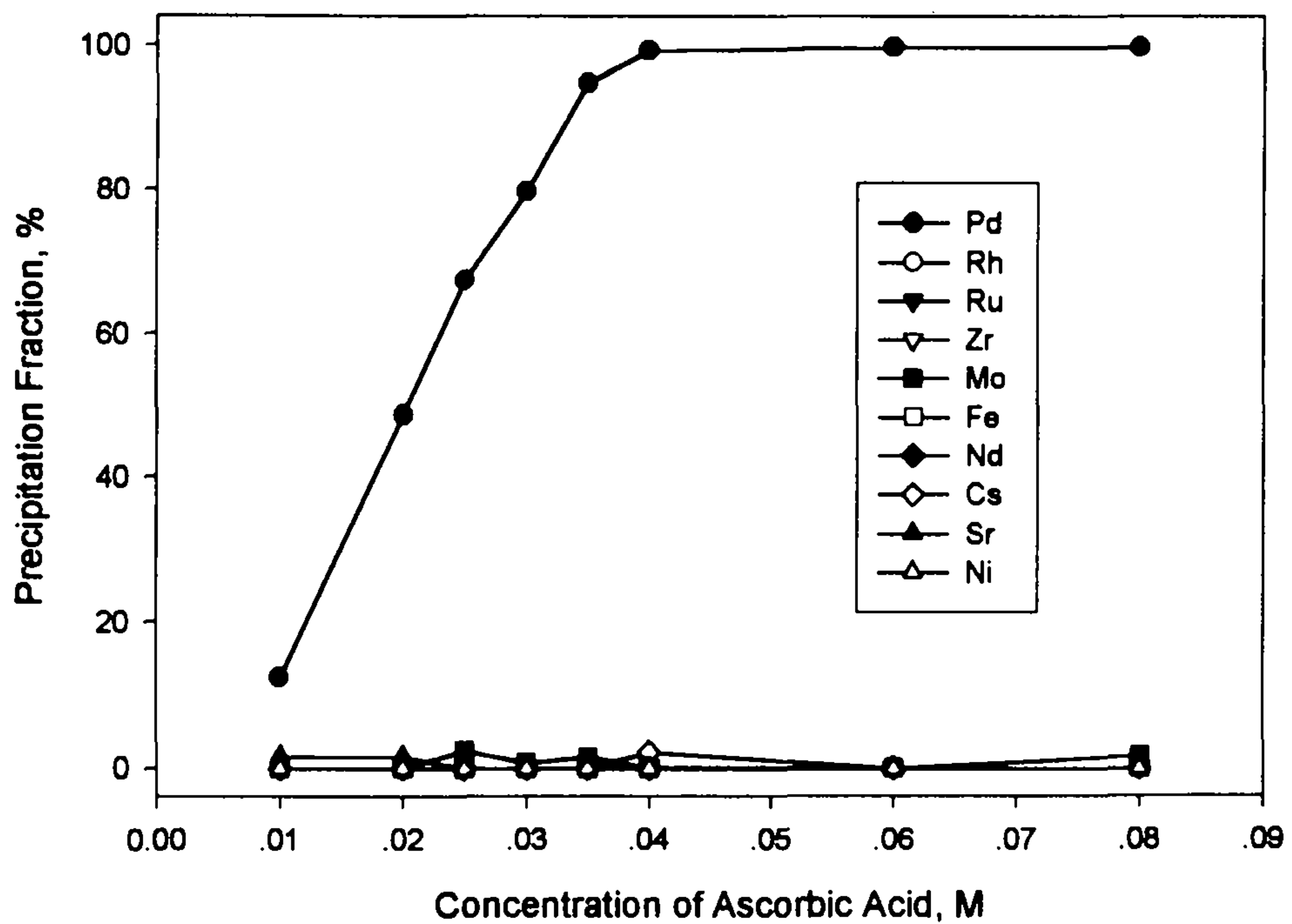


Fig. 6-21 Precipitation fraction of each element with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 10 components at $[\text{HNO}_3] = 0.5\text{M}$.

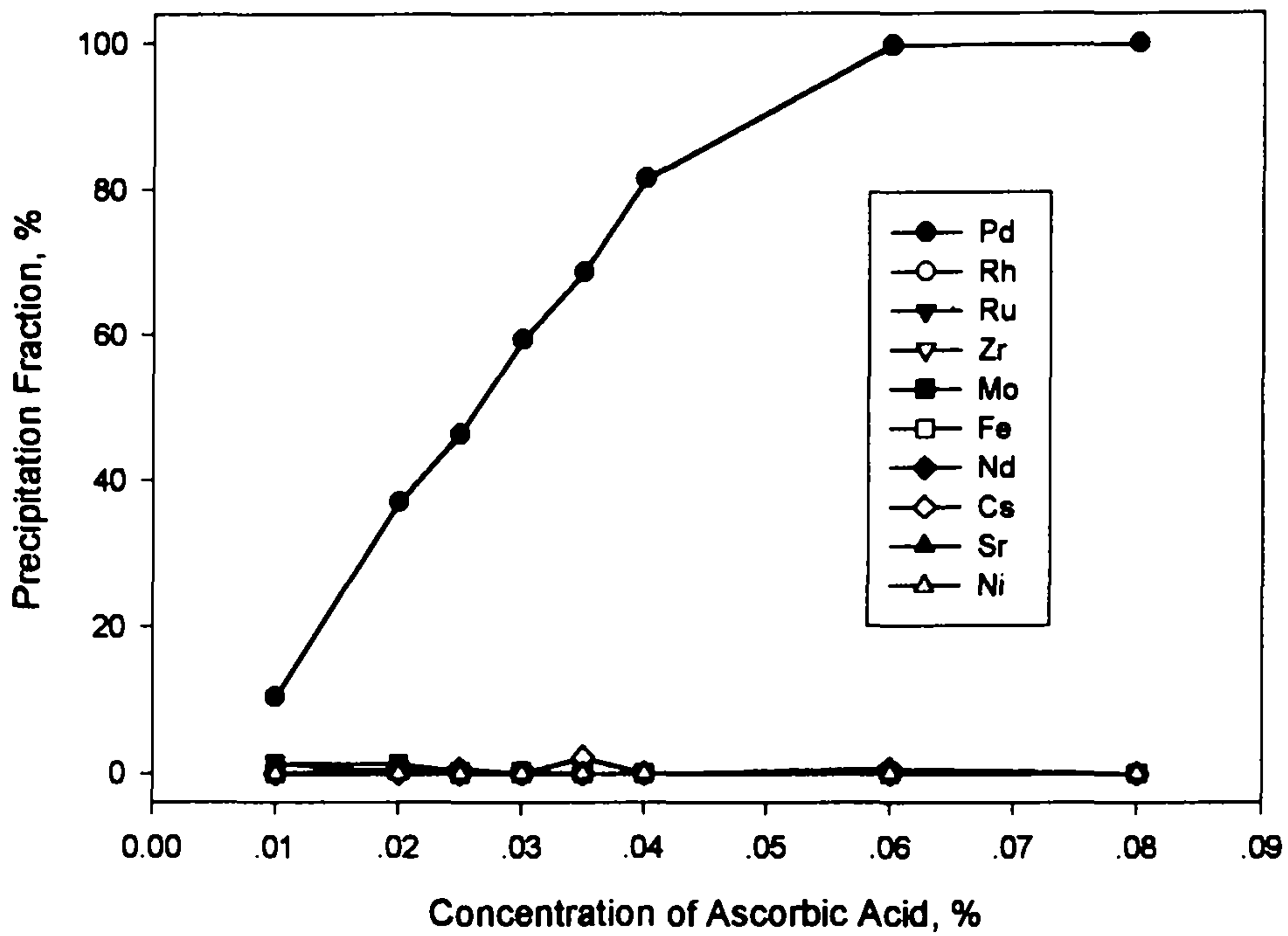


Fig. 6-22 Precipitation fraction of each element with the concentration of ascorbic acid for the simulated solution with 10 components at $[\text{HNO}_3] = 2.0\text{M}$.

미치는 영향을 조사하여 얻어진 실험 결과는 다음과 같다.

- 가. 환원제의 농도가 0.03M이고 질산농도가 1M인 경우, HCOOH에서는 Pd, Rh, Ru이 전혀 침전되지 않았고, KOH과 NaBH₄에서는 Pd, Rh 및 Ru이 모두 조금씩 침전되며 이들의 농도를 증가시켜도 침전량만 다소 증가할 뿐 팔라듐의 선택성은 없었다. 그러나 C₆H₈O₆과 H₃PO₂에서는 Rh 및 Ru의 침전없이 Pd만이 99%이상 침전되어 Pd의 선택적 분리가 가능했다.
- 나. Pd이 단독으로 존재하거나, Rh이나 Ru과 함께 2성분으로 존재하거나, 아니면 3성분(Pd, Rh, Ru), 5성분(Pd, Rh, Ru, Cs, Sr), 7성분(Pd, Rh, Ru, Cs, Sr, Ni, Fe)으로 존재하거나에 관계없이 질산농도가 1M에서는 차아인산 농도가 증가함에 따라 모든 계에서 Pd의 침전율은 급격히 증가하여 차아인산 농도가 0.03M이상이면 Pd을 99%이상 환원 침전시킬 수 있다.
- 다. 질산농도가 1M, 차아인산 농도가 0.0048M~0.1M에서는 Pd과 공존하는 Rh, Ru, Cs, Ni, Fe은 거의 침전되지 않으나 Sr만이 침전되었다.
- 라. Pd이 단독으로 존재하고 차아인산 농도가 0.01M과 0.03M인 경우, 질산농도가 증가함에 따라 Pd의 침전율은 급격히 감소하여 질산농도가 약 3M이 되면 Pd은 전혀 침전되지 않았다. 그리고 차아인산 농도가 0.03M인 경우에는 질산농도 0.5M과 1M에서 Pd의 침전율 변화가 없었는데, 이는 질산농도가 1M에서도 Pd을 침전시키는데 필요한 차아인산 양이 충분하여 질산농도 변화가 감지되지 않은 것으로 생각된다.
- 마. 차아인산 농도가 0.03M이고, Pd이 다른 원소들과 함께 존재하는 경우는 단독으로 존재하는 경우와 달리 질산농도가 약 1M~3M에서 Pd의 침전율 하락이 완만하게 일어나고 질산농도가 3M이 되어도 침전율이 약 78% 이상을 유지 하다가 그 이상이 되면 급격히 감소하여 4M 정도에서는 전혀 침전이 일어나지 않았다. 이는 공존원소에 의한 Pd의 용해도 감소와 질산 농도에 따른 Ru 이온들의 산화상태 변화

때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

바. 질산농도가 1M이고 차아인산 농도가 약 0.03M이면 정치시간이 48시간이 되어도 Pd의 침전율 변화는 없었고, 72시간에서는 약간 감소하였으나 차아인산 농도가 0.05M 이상이 되면 72시간의 정치시간에서도 Pd의 침전율 변화는 관찰되지 않았다. 이는 정치시간에 따라 Pd 침전물의 재용해가 진행되나 과잉으로 남아 있던 차아인산이 재 용해되는 Pd 이온을 전부 Pd 금속으로 재환원 및 재침전시켜 주기 때문인 것으로 생각된다.

이와 같은 실험 결과를 종합해보면 차아인산 농도가 약 0.03M~약 0.1M, 질산농도가 약 1M, 정치시간이 48시간이내이면 모의폐액 중의 Pd을 99% 이상 선택적으로 분리할 수 있고, Rh, Ru, Cs, Ni과 Fe들은 거의 침전되지 않으나 Sr만이 Pd과 함께 침전되어 Sr의 선제거 연구가 요구되었다.

2. 아스코빅산 침전실험

아스코빅산 농도를 0.01M~0.16M, 질산농도를 0.5M~5M, 정치시간을 1시간~72시간으로 변화시키면서 공존 원소들이 Pd의 환원침전에 미치는 영향을 조사하여 얻어진 실험 결과는 다음과 같다.

- 가. 10성분계로 구성된 모의폐액의 질산 농도가 2M 이하인 경우 0.06M의 아스코빅산을 첨가함으로써 99.5% 이상의 Pd을 침전시킬 수 있다.
- 나. 아스코빅산에 의한 Pd의 침전율은 질산농도가 증가할 수록 감소한다.
- 다. 질산농도가 높을수록 생성된 Pd 금속은 1일 이내에 재용해되므로 침전 생성 후 즉시 고/액 분리 해야 한다.

여 백

참고 문헌

1. Jensen, G. A. : PNL-SA-8358, (1980).
2. Jensen, G. A. : PNL-SA-12972, (1985).
3. Mellinger, G. B. and Jensen, G. A. : PNL-4116., (1982).
4. Panesko, J. V. : ARH-733, (1968).
5. Panesko, J. V. : ARH-911, (1968).
6. Bush, R. P. : Platinum Metals Rev., 35(4), 202(1991).
7. Colvin, C. A. : ARH-1346, (1969).
8. McDuffie, H. F. : ORNL/TM-6654.,(1979).
9. Roberts, F. P. : BNWL-1693, (1972).
10. Liljenzin, J. O. et al. : Radiochim. Acta, 35, 155(1984).
11. Liljenzin, J. O. et al. : Sep. Sci. Technol., 15, 799(1980).
12. Schulz, W. W., Burger, L. L., Navratil, J. D. and Bender, K. P. :
"Science and Technology of Tributyl Phosphate", Vol. III, 82-95,
CRC Press, Inc., Florida, (1990).
13. Thayer, V. R. : DPST-66-433, (1966)
14. Morita, Y. et al. : IAEA-TECDOC-783, (1995)
15. Kondo, Y. and Kubota M. : J. Nucl. Sci. Tech., 29(2), 140(1992).
16. Naito K. et al. : J. Nucl. Mat., 184, 30(1991).
17. Hazelton, R. F., Jensen, G. A. and Raney, P. J. : PNL-5758 (1986)
18. Rizvi, G. H. et al : Sep. Sci. Technol., 31(13), 1805(1996).
19. Motojima, K. : J. Nucl. Sci. Technol., 27(3), 262(1990).
20. Horwitz, E. P. et al. : U. S. Patent 4,162,231, (1979).
21. 김강진 등 : 분석화학, 제3판, 자유아카데미, 서울(1993).
22. Kubota, M. and Fukase, T. : J. Nucl. Sci. Tech., 17, 783(1980).
23. Lee, E. H., Hwang, D. S. and Yoo, J. H. : J. of Korean Ind. & Eng

- Chemistry, 6(3), 404(1995).
24. Martell, A. E. and Smith, R. M. : "Critical Stability Constants", Vol.3, Plenum Press, New York, 264(1979).
 25. Martinez, P., Zuluaga, J., Uribe, D. and Eldik, R. V. : Inorganic Chimica Acta, 136, 11(1987).
 26. Pelizzetti, P., Mehrotra, R. M. and Mushran, S. P. : J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1753(1975).
 27. Creutz, C. : Inorg. Chem., 20, 4449(1981).

제 7 장 방사성핵종 분리 전해 산화/환원 장치 개발

제 1 절 서 언

최근 환경문제에 대한 관심 고조로 일반 산업 및 원자력 산업 등에서 생성되는 폐액 중에 함유된 유해 중금속이나 부식성 음이온의 제거, 그리고 유가 금속의 정제 및 고순도 분리/회수, 방사성 폐기물의 처리 등에 관심이 증대되어, 이에 대한 고도의 분리정제 기술이 절실히 요구되고 있다. [1,2] 이의 분리 정제 방법으로는 지금까지 주로 이온교환법, 침전법 및 용매추출법 등이 이용되어 왔는데, 이는 안정화된 상태의 금속이온과 추출제나 이온교환 수지 사이의 화학적 포텐셜 차 만을 이용하는 것으로 금속이온의 분리도에 한계가 있고, 분리 속도나 효율에도 제한성이 따른다. 따라서 최근에는 이를 극복하기 위하여 전해적 방법이 첨가된 기법을 도입하여 수행하고 있다. 즉, 대상 금속핵종의 산화수 상태를 변경하여 기존의 화학적 포텐셜 차이를 더욱 크게 함으로써, 친화력을 더욱 증진시키거나 상대적으로 친화력을 더욱 떨어지도록 하여, 다성분 계에서 대상 금속원소의 선택적 분리도를 더욱 향상시키는 것이다.

그러나 지금까지 전해 기법이 분리공정에 크게 응용되지 못하는 것은, 기존의 연구가 분리공정 개념이 도입된 전기/화학공학적인 관점이 아닌 순수 학문적 또는 화학적 관점에서만 주로 수행된 데 기인하며, 무엇보다도 큰 장해 요인 중의 하나는 최소 공간에서 연속적으로 조업할 수 있는 단순하면서도 효과적인 넓은 면적을 갖는 전극 전해계의 개발이 미진하였기 때문이다. 그리고 전해연구에 관한 많은 자료와 문헌이 발표되고 있지만, 대부분은 특정계 또는 이상계(ideal system)에 대한 연구 자료로서 실제 공정에 필요한 자료와는 다소 거리가 있는 실정으로 실제 공정에 필요한 자료는 새로이 도출하여야 한다는 점이다.

본 연구팀에서는 실제 여러 화학공정과 조합하여 응용할 수 있는 연속식 대면적 전극(extremely large electrode area)을 갖는 전해 산화/환원 장치 개발에 목표를 두어, 전해반응 시 안정성을 저하시키고 전류효율 및 분해능에 영향을 미치는 수소반응에 대한 높은 과전압을 갖는 등의 좋은 특성에도 불구하고 넓은 전극 면적으로 형상화하기 어려운 문제점 때문에 주로 분석용으로만 사용되는 수은전극의 단점을 극복한 최소 공간에서 최대의 전극 면적을 갖는 “고밀집 섬유체를 이용한 순환식 수은 전해계”를 개발하였다.[3,4] 또한 이 장치와 함께 사용하게 될 GC 섬유(Glassy carbon fiber) 전극 전해장치도 제작하였다.

그러나 전해/용매추출계를 구성하기 위해서는 액적이 발생하는 기존 용매추출 장치를 바로 적용하기 어려워, 고밀집 섬유체를 이용한 대면적 전해계와 조합되어 효과적으로 사용될 수 있는 용매추출 장치의 개발이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 기계적 교반이 없으면서 높은 물질전달 면적을 갖는 액-액 접촉장치 개발과 이의 성능 검증 및 전해반응과 용매추출이 동시에 병행할 수 있는 in-situ 전해/용매추출 조합 시스템의 연구를 수행하기 위하여 GC 섬유 다발체 전극을 이용한 금속이온의 산화/환원 특성 및 2성분계 금속이온의 상호분리 특성 연구에 초점을 맞추었다.

제 2 절 고밀집 섬유체에 의한 정적 액-액 접촉기

어떤 물질의 분리나 정제를 위해서는 물질이 존재하는 액상으로부터, 대상물질에 대한 화학적 또는 물리적 성질이 다른 상으로 옮겨 두 액상에 대한 대상물질의 분배차(distribution difference)를 이용하는 액-액 추출 즉, 용매추출법이 사용된다.[5-8] 용매추출을 수행하기 위해서는 통상 물리적 교반방법에 의해 한 액상을 다른 액상에 액적 형태로 분산시키므로써, 액-액간의 물질전달 면적을 최대화 하는 과정이 필요하다. 이를 위한 교반 장치로는 기계적 구동에 의해 발생된 힘에 의해서 액적을 분산

시키는 혼합정치조(Mixer-Settler)[5,8,9], 회전판 접촉기(Rotating disc contactor)[5,10,11], Oldshue-Rushton 교반기[5,12], Kühni 추출기[5,11], 원심분리법을 사용하는 AKUFVE 추출기[5,13,14] 및 맥동 추출기(sieve-plate pulsed column)[5,9,15,17] 등과, 기계적 구동 부분을 사용하지 않아 비교적 구조가 단순한 액적 분산탑(spray column)[5,17], 충전탑(packed column)[5,18], 그리고 공간이 비어있는 파이프 형태나 또는 90° 각도로 번갈아가며 접속된 나선형의 구조물을 갖는 파이프 추출기인 Kenics 교반기[5,19] 등이 있다. 그러나 이들 모두 액상 간의 밀도차와 계면장력에 의해 한 액상이 다른 액상에 구형으로 분산되는 것으로, 액적의 합체와 깨짐 현상이 반복적으로 일어난다. 따라서 이러한 장치 내의 물질 전달 특성 연구를 하기 위해서는 복잡한 유체의 수력학적 연구가 동반되며, 교반장치 자체가 중력장 하의 밀도차에 관련되어 장치를 수직형으로 설치하여야 한다.

그러나 본 연구에서는 일정한 길이의 탑(column) 내에 섞유체를 밀집시켜 비 혼합형(immisible) 두 액상을 동시에 병류 방향으로 주입시키므로써, 섞유체에 의해 유도되는 모세관 현상에 의해 두 액체가 각각 하나의 연속체를 유지하며 접촉하게 하여 용매추출이 가능케 하는 장치를 고안하여 장치의 구조 특성과 동작 특성에 관한 연구를 수행하였다. 이 장치는 정적(static) 액-액 접촉 장치로 지금까지 발표된 교반기와는 전혀 다른 원리와 구조로, 장치 제작과 그 구조가 비교적 간단하며, 기존 장치보다 단위 공간에서 액-액간의 접촉을 극대화시킬 수 있다.

1. 고밀집 섞유체에 의한 정적 액-액 접촉기 개념

본 연구에서 개발된 고밀집 섞유체에 의한 액-액 접촉장치의 기본 개념은 Fig.7-1에서 보는 바와 같이 일정한 길이의 탑 속에 대단히 높은 밀도로 밀집된 극세 섞유 모세관 다발체에 한 유기 액상을 그 유기상의 표면장력과 유기상이 섞유 다발체를 통과할 시 발생하는 항력(drag force)을

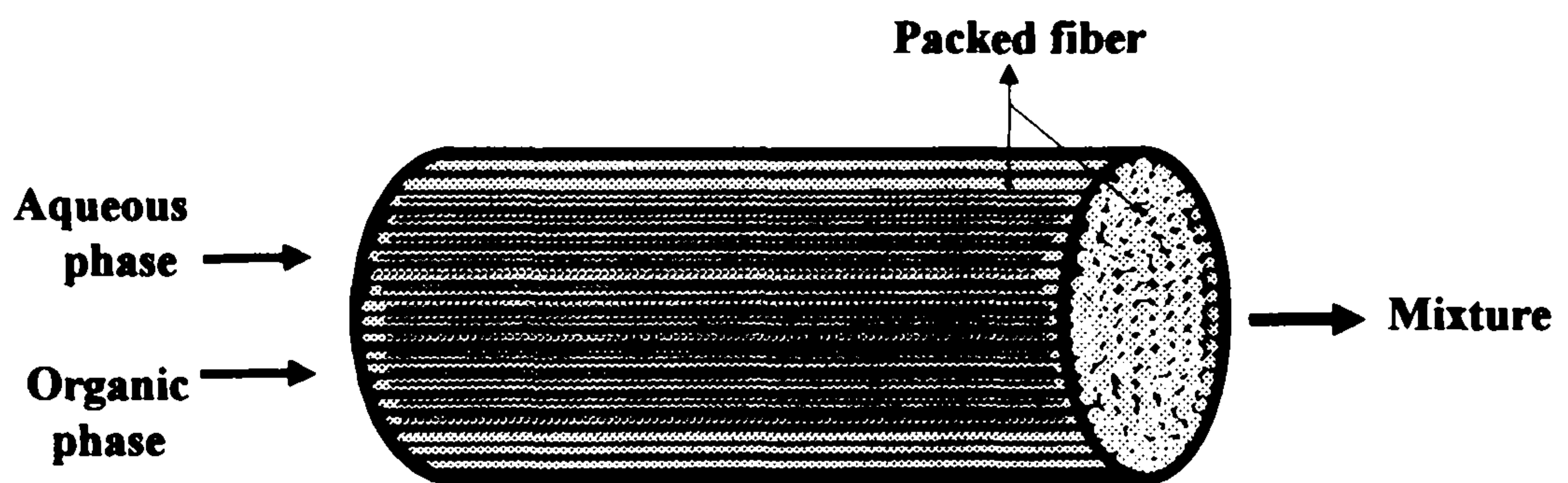


Fig.7-1 Schematic diagram of the liquid-liquid static contactor using capillary phenomena induced by a highly packed fiber bundle.

능가하는 충분한 압력으로 주입하는 경우, 유기상은 섬유체 내에 형성된 무수히 많은 축방향의 세공 내에서 모세관 현상이 일어나 섬유 다발체 내에 연속성을 유지하면서 매우 얇은 박막으로 넓게 퍼진다. 그리고 섬유 다발체에 유기상의 주입과 동시에 추출될 물질을 함유한 수용액을 주입하면 수용액도 밀집된 섬유체 내에서 유기상과 같이 모세관 현상에 의해 섬유 다발체 내에 넓게 박막으로 퍼지게 되므로 섬유 다발체 내에서 유기상과 수용상은 물질 전달에 필요한 접촉 면적을 넓게 형성하게 된다. 섬유체 모세관 내의 두 액상은 극히 작은 두께로 접촉되고 있어 물질전달 과정 시 생성되는 액-액 계면에서의 농도 구배층은 거의 무시할 만큼 작으며, 형성된 계면은 접촉기 전체와 축방향의 섬유 고형체에서 일정하게 유지되어 흐름 자체는 역혼합 현상(back mixing)이 거의 없는 완벽한 플러그 흐름을 형성할 것으로 생각된다. 이러한 장치는 액-액 계면이 일정하고 안정하므로, 용매 추출용으로 뿐만 아니라 물질전달 속도론 해석에도 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 생각된다. 또 이 장치의 특징의 하나는 장치 내의 액-액 교반이 두 액상간의 중력장 하의 밀도차에 무관한 섬유체 모세관 현상에 의해 유도되므로 이 장치 자체는 꼭 수직방향 뿐만 아니라 어떠한 방향으로도 설치할 수 있다.

섬유체 모세관 다발체를 제조하기 위해서 사용되는 섬유는 유기상과 수용상계에 대해서 안정하여야 하며, 일정한 관 내에서 극세 모세관을 형성하도록 충분히 가늘어야 하고, 관 내에서 두 수용상이 모세관 형으로 잘 발달하게 하기위해, 관내 단위면적 당 일정한 수 이상의 섬유 가닥 수를 유지하는 것이 필요하다.

섬유체 모세관 다발체 접촉기 내에서 이루어지는 물질전달 과정은 두 액상의 상비(phase ratio)와 장치 내 용액의 체류시간에 영향을 받게 된다. 체류시간은 일정 길이의 접촉기에서는 용액의 유속에 그리고 일정한 유속에서는 접촉기의 길이에 의해 조절될 수 있다.

2. 실험 장치 및 방법

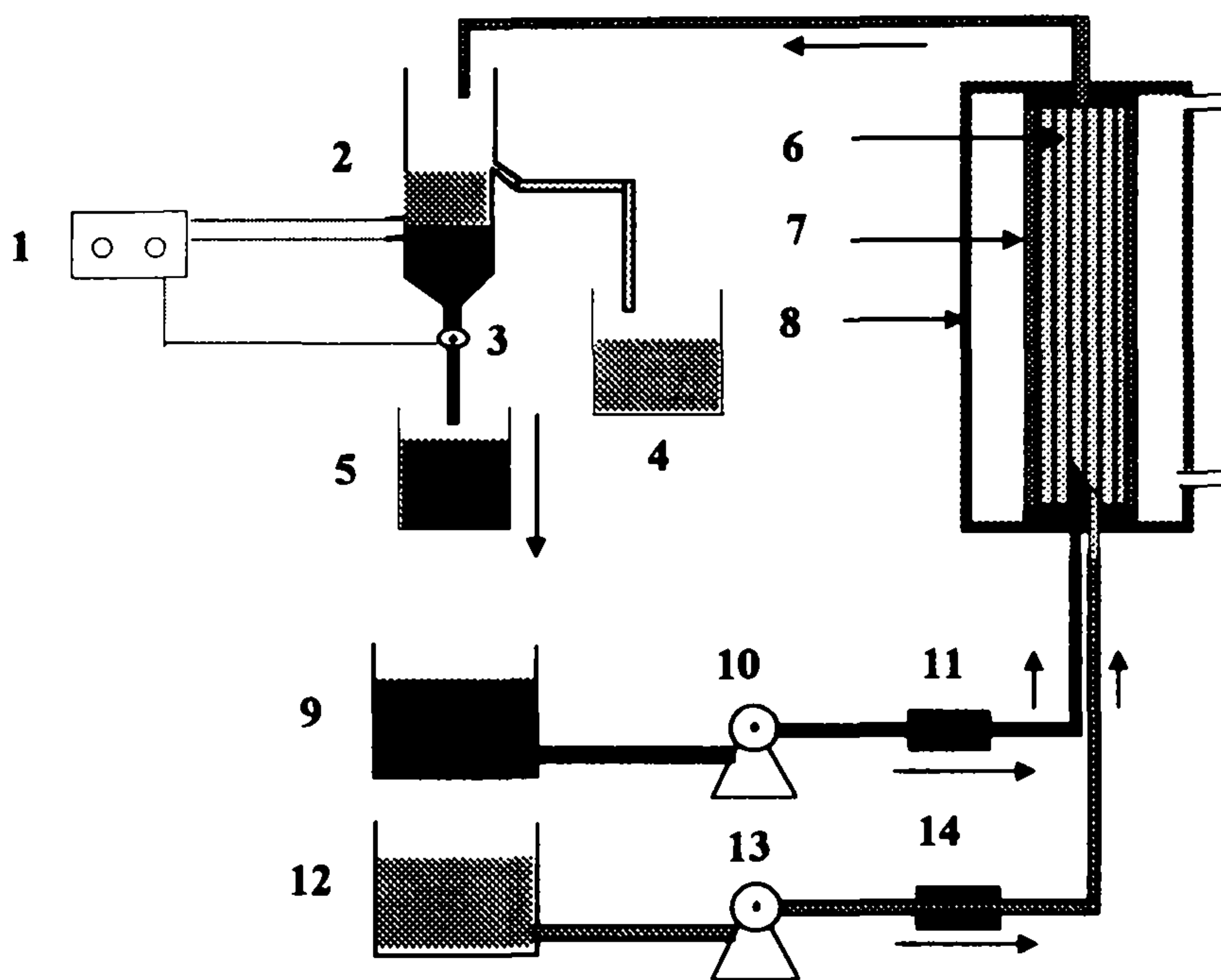
Fig.7-2 에는 본 연구에서 사용된 정적 액-액 접촉기를 이용한 연속식 용매추출 공정장치 흐름도가 나타나 있다. 고밀집 섬유체는 내경 8.8 mm Pyrex 유리관에 폴리에스터 섬유(40s/2) 약 1,500 가닥을 밀집시켜 5.8, 7.8, 12.8, 18.8cm 의 길이 별로 제작하였으며, 실험 중 $25\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 의 항온을 유지하기 위해 Pyrex 외벽에 Water jacket을 부착시켰다. 고밀집 섬유체에 주입되는 두 액상의 유속은 연속추출 특성에 영향을 미치므로 정량 미량 급액 펌프와 유량계에 의해 정밀하게 제어되었으며, 고밀집 섬유체를 거쳐 나오는 두 혼합 액상은 솔레노이드 밸브와 수위 조절기에 의해 조절되는 액-액 분리기에 의해 유기상과 수용상으로 분리되었다. 접촉기를 나오는 혼합 에멀전(emulsion)의 정확한 액-액 상비는 정밀한 메스실린더를 사용하여 측정되었다.

본 연구계의 동작 특성을 평가하기 위해 선택된 액-액 추출계는, 수용상으로는 5.0g/l의 우라닐 이온(UO_2^{+2})을 함유한 2.0M 질산계이며, 유기상으로는 추출제인 30 vol.% TBP(tri-butyle phosphate)/dodecane 계였다. TBP와 우라닐 이온의 추출반응은 대체적으로 매우 빠른 반응으로 이에 관련한 많은 자료가 이미 발표된 상태이다[4,18]. Table 7-1 에는 본 연구의 실험 변수와 범위가 나타나 있다.

Table 7-1. Experimental parameters and their ranges

Parameters	Phase ratio (Org./Aq.)	Aqueous flow rate (ml/min)	Organic flow rate (ml/min)	Column length (cm)
Ranges	0.1 ~ 2.0	0.5 ~ 9.3	0.2 ~ 2.8	5.7 ~ 18.8

본 연속식 추출장치에 의한 성능평가를 위해 동일한 조건의 액-액계에서 회분식 추출실험을 수행하였다. 회분식 실험의 상비는 1 이었고 자석식 교반기를 사용하여 10분 동안 격렬히 교반한 후, 수용상의 우라닐 이온 농도



- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1. Interface level controller | 2. Organic/aqueous phases separator |
| 3. Solenoid valve | 4. Organic raffinate tank |
| 5. Aqueous raffinate tank | 6. Fiber bundle |
| 7. Pyrex tube | 8. Water jacket |
| 9. Aqueous storage tank | 10. Aqueous pump |
| 11. Aqueous flow controller | 12. Organic storage tank |
| 13. Organic pump | 14. Organic flow tank |

Fig.7-2 Liquid-liquid static contactor system using capillary phenomena induced by a highly packed fiber bundle.

를 분석하여 섬유체 접촉기에 통과한 수용액 중의 우라닐 이온 농도와 비교하였다. 우라닐 이온의 농도 분석은 Spectrophotometer(Shimadzu Model UV-160A)을 사용하여 우라닐 이온이 최대 흡광도를 보이는 414.6nm에서 얻어진 우라늄 농도의 표준 검정곡선을 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.7-3에는 길이 12.8cm의 고밀집 섬유 집합체에 의한 수용상 유속 (0.67, 1.0, 1.5, 1.67 ml/min)에 대한 상비의 변화 즉, 유기상 유속 변화에 따른 추출율 (extraction yield : $(C_{Aq.ini.} - C_{Aq.raffinate})/C_{Aq.ini} \times 100$)의 변화가 나타나 있다. 전체적으로 상비의 증가 즉, 유기상의 유속의 증가할 수록 추출율이 증가함을 볼 수 있다. 수용상 유속이 일정한 상태에서 상비가 증가하면 수용상과 접하는 유기상의 자유 TBP와 접촉기회가 증가하므로, 추출능이 증가하여 전체적으로 추출율이 증가한다. 용매추출계에서 추출율을 상비와 분배계수로 표현하면 다음과 같다.

$$E_{yield} = \frac{D \times \text{Phase ratio}}{D \times \text{Phase ratio} + 1} \quad (1)$$

여기서 D는 분배계수로 상비가 1일 때 추출 후, 수용상의 농도에 대한 유기상의 농도이다. 연속식 추출계의 상비는 수용상의 유속에 대한 유기상의 유속의 비로 표현될 수 있다. 상기 관점에서 상비가 증가하면, 추출율은 1에 서서히 접근하여 Fig.7-3의 실험 경향을 나타낸다. 상비를 1로 했을 경우의 회분식 용매추출 실험으로부터 우라늄의 추출 분배계수는 약 13.51을 얻었으며, 이 값은 문헌[8, 20]에 나오는 값과 거의 일치하고, 이때의 추출율은 93.1%이다. 두 액상의 유속 비가 1 근처일 때 본 연구 장치에 의한 추출율은 회분식 추출율 값과 일치하는 것을 볼 수 있다. 이는 본 연구에서 개발된 고밀집 섬유 집합체 의한 추출 장치가 이상혼합(ideal mixing)의 성능을 보이는 것으로, 이상적 회분식 교반에 버금하는 충분히 넓은 면적이 발생하는 것을 알 수 있다.

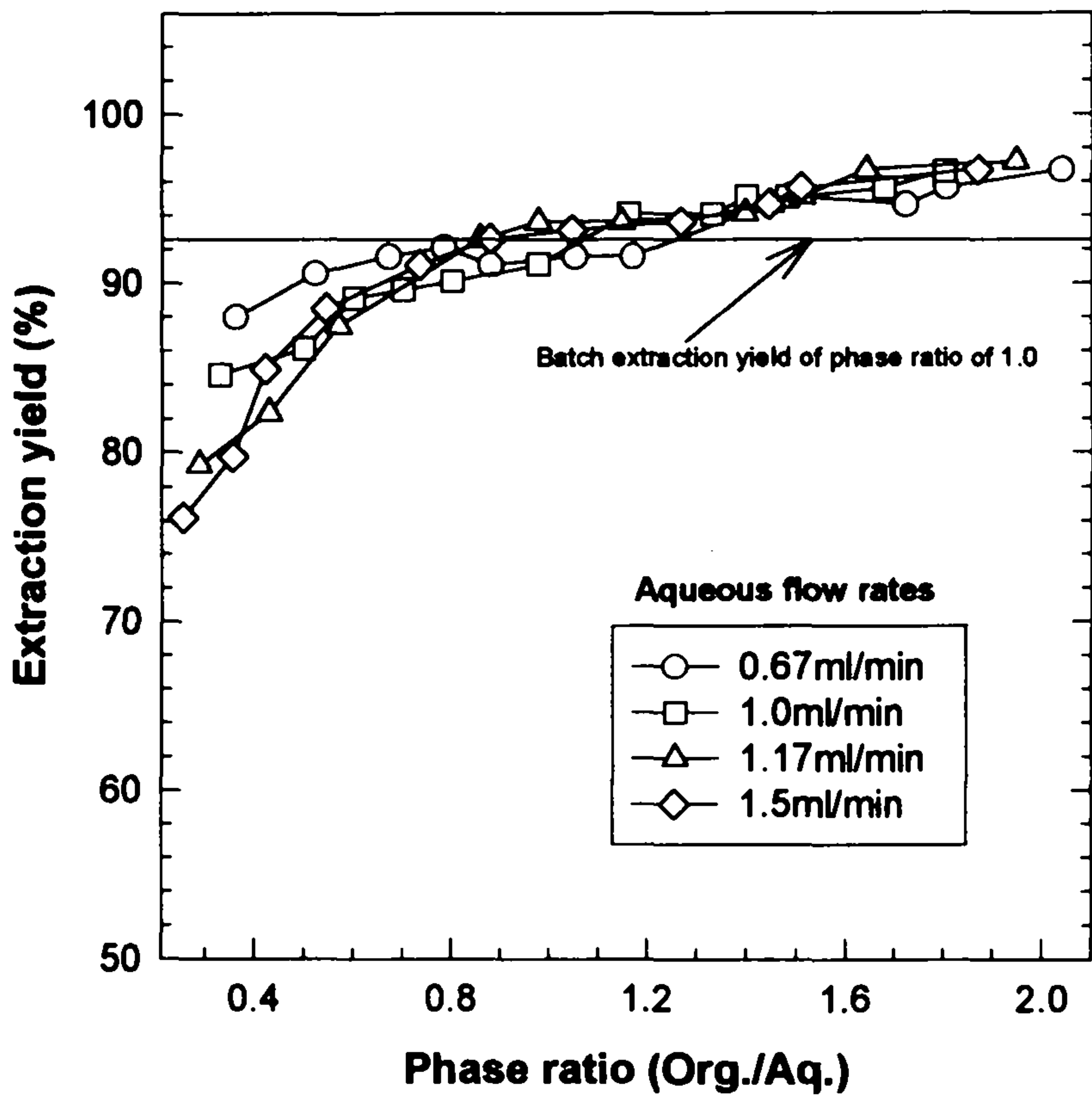


Fig.7-3 Column extraction yield with phase ratio at several aqueous flow rates.

$C_{Aq.ini. U(VI)}$: 5 g/l in 2.0 N HNO_3 ,
 Column Length : 12.8 cm

Fig.7-4에는 여러 수용상 유속에서 상비에 따른 본 연구 장치의 추출율과 같은 상비 조건에서 회분식 추출율의 비가 나타나 있다. 본 연속식 추출계에서는 두 액상이 병류 접촉을 하므로 추출율은 최대 회분식 실험 결과를 넘지 못한다. 두 추출율의 비가 전체 상비 조건에서 거의 정확히 1의 값을 보이며, 낮은 상비에서 일부 실험결과가 1을 다소 넘는 것은 연속식 실험 시, 상비 측정에서 발생된 오차에 기인한 것으로 생각된다. Fig.7-4의 결과는 길이 12.8cm의 접촉기를 사용할 때, Fig.7-4의 수용액의 유속 범위에서 충분히 이상적 추출을 연속적으로 수행할 수 있음을 보이는 것으로, 이는 본 연구에서 사용한 추출계가 평형상태에 도달할 만큼의 충분한 체류시간이 제공된다는 것을 의미한다.

Fig.7-5에는 수용상 유속을 1.0 ml/min으로 고정하였을 때, 여러 접촉기 길이(5.8, 7.8, 12.8, 18.8cm)에서 상비 변화에 따른 본 장치의 추출율과 같은 상비 조건에서 회분식 추출율의 비가 나타나 있다. Fig.7-4의 실험 결과와 같이 모든 상비 변화에 대해서 추출율의 비는 거의 1의 값을 보인다. 이는 수용상 유속이 아직 낮아, 사용된 모든 접촉기 길이 내에서 우려남 추출반응이 평형에 도달할 만큼의 충분한 접촉 시간이 유지된다는 것을 의미하는 것이다. 따라서 각 접촉기 길이에서 어느 이상의 수용상 유속에서부터 회분식의 실험 결과와 차이가 나는지 즉, 평형에 도달하기 위해 얼마 만큼의 체류시간이 필요한가를 측정해야 한다.

Fig.7-6에는 1.2ml/min의 일정한 유기상 유속 및 각 접촉기에서 수용상의 유속 변화에 따른 본 연구 장치의 추출율과 같은 상비 조건에서 회분식 추출율의 비가 나타나 있다. 접촉기 길이가 짧은 경우 즉, 접촉기의 길이가 5.8cm의 경우 수용상의 유속이 약 3ml/min 이상으로 증가함에 따라 추출율의 비가 1로부터 크게 벗어나기 시작하고, 접촉기의 길이가 긴 경우 즉, 접촉기의 길이가 18.8cm의 경우는 수용상 유속이 6ml/min 이상에도 추출율의 비가 1을 유지함을 볼 수 있다. 또한 수용상의 유속이 점차 줄어들어 따라 각 접촉기에서 추출율의 비는 모두 1에 접근하는 것을 볼 수 있

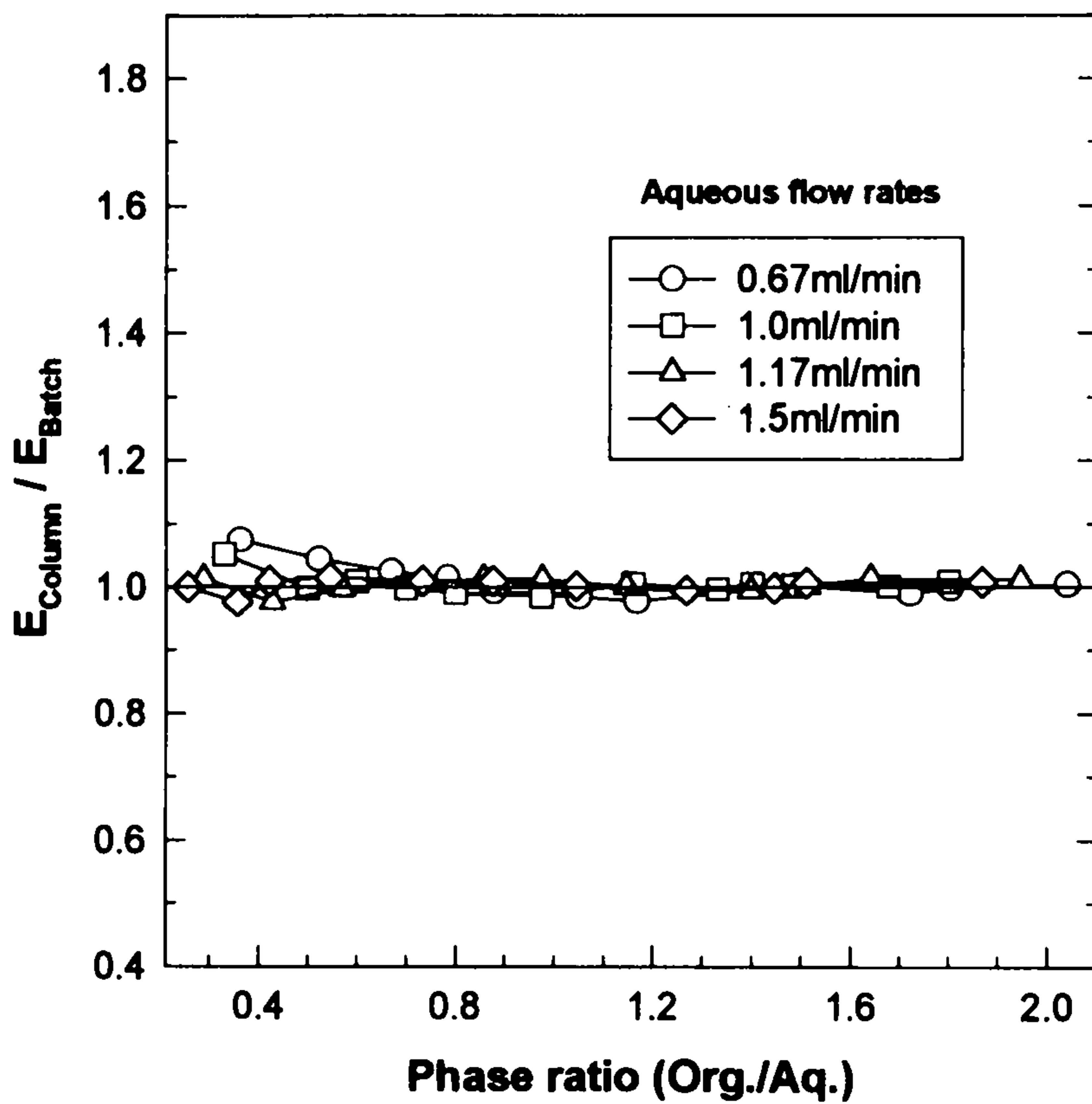


Fig.7-4 Ratio of the column extraction yield to the batch extraction yield with phase ratio at several aqueous flow rates.

$C_{Aq.ini. U(VI)}$: 5 g/l in 2.0 N HNO_3 ,
 Column Length : 12.8 cm

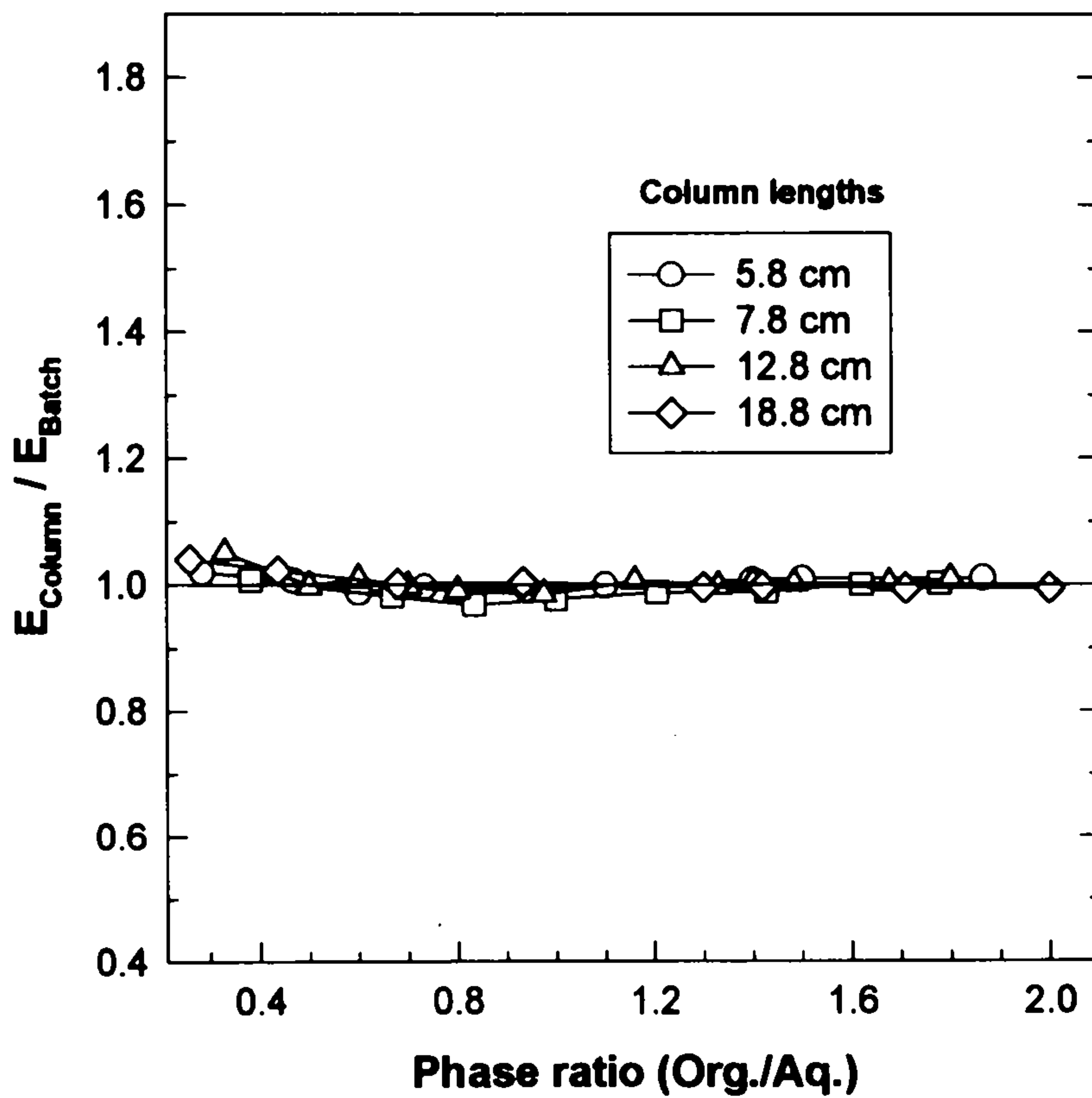


Fig.7-5 Ratio of the column extraction yield to the batch extraction yield with phase ratio at several column lengths.

Aqueous flow rate : 1.0 ml/min,
 $C_{Aq. ini. U(VI)}$: 5 g/l in 2.0 N HNO₃

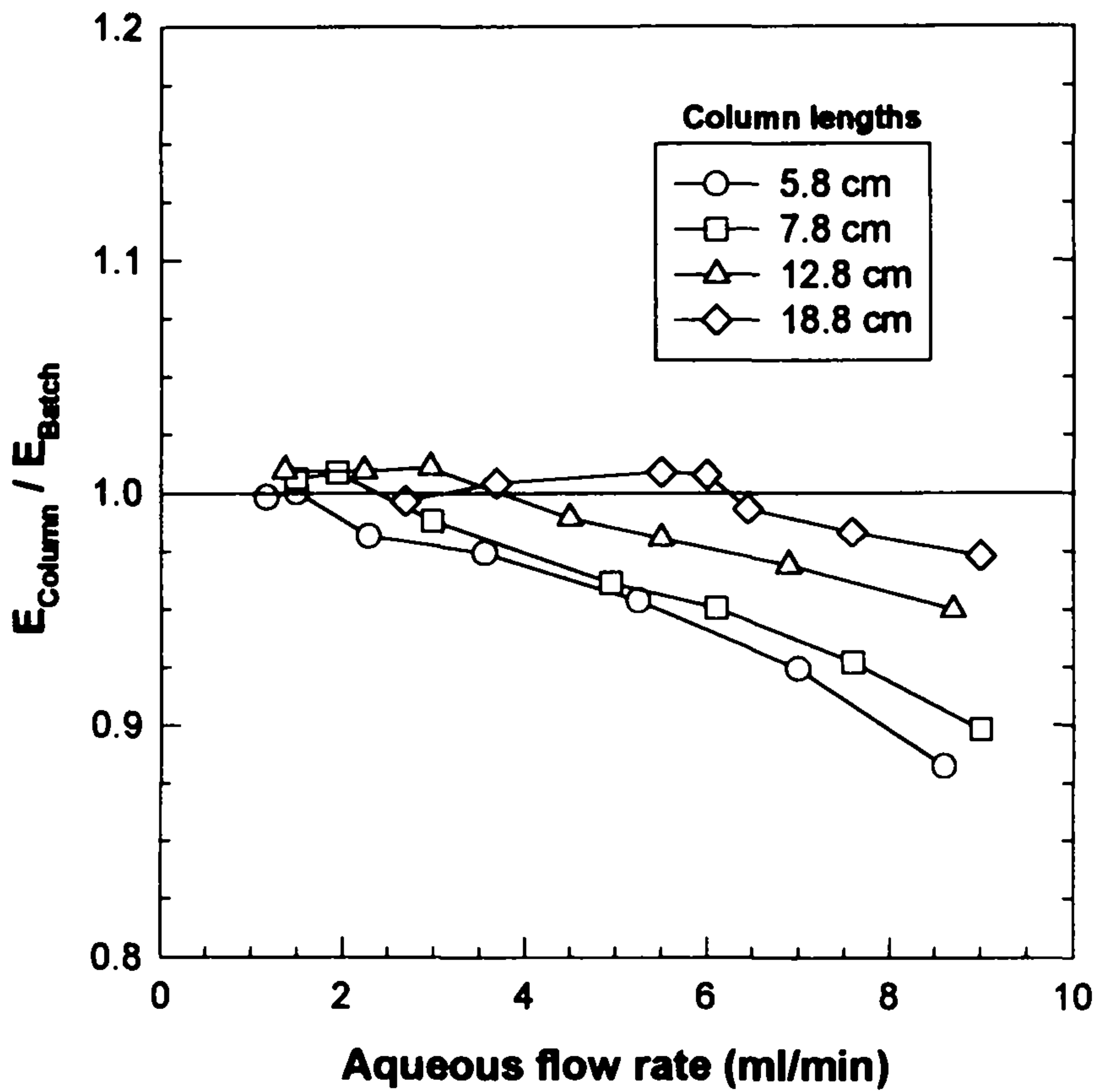


Fig.7-6 Ratio of the column extraction yield to the batch extraction yield with aqueous flow rate at several column lengths.

Organic flow rate : 1.2 ml/ min,
 $C_{\text{Aq.ini. U(VI)}} : 5 \text{ g/l in } 2.0 \text{ N HNO}_3$

다. 그리고 추출율이 1을 보이기 시작하는 수용상의 유속은 접촉기 길이가 길어짐에 따라 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 추출기 길이가 긴 경우 큰 수용상의 유속에서도 추출 평형에 도달하기 위한 충분한 체류시간을 제공한다라는 것을 의미한다.

Fig.7-7의 좌측에는 접촉기 길이에 따른 Fig.7-6의 두 추출 상비가 1에 도달하는 수용상의 유속을 추출기 단면적으로 나눈 공탐속도(superficial velocity)의 변화가 나타나 있고, 우측에는 수용액의 접촉기 내 체류시간(접촉기 길이/공탐속도) 변화가 나타나 있다. 회분식 추출 성능을 보이는 연속식 추출장치의 수용액 유속은 접촉기 길이에 따라 일정하게 증가함을 볼 수 있고, 그 때 각 접촉기 내의 체류시간은 거의 정확히 약 1.9분임을 보인다. 이 값은 우라늄-TBP의 추출 반응은 약 1.9분내에 평형에 도달한다는 것을 의미한다.

Fig.7-3에서부터 Fig.7-7 결과를 종합해 보면 초기 수용액의 추출율만을 높이기 위해서는 일정 수용상 유속에서 상비 즉, 유기상의 유속 증가가 필요하고, 같은 상비 조건에서 회분식 조건의 추출 성능을 보이기 위해서는 수용액이 일정한 체류시간 이상을 유지해야 한다는 것을 알 수 있다.

Fig.7-8에는 Fig.7-7에서 얻어진 추출 평형에 도달하는 시간을 확인하기 위해서, 상비가 1인 회분식 추출 실험의 시간 변화에 따른 수용상의 농도 변화 즉, 추출율의 변화가 나타나 있다. 추출율은 약 1.7분 전후에서 거의 정상상태(steady state) 값 즉, 초기 수용액 농도의 약 93%에 도달한 후, 더 이상 변화하지 않는 것을 볼 수 있다. 이 값은 Fig.7-3의 추출 결과와 거의 같은 값이다. 정상상태에 이르는 약 1.7분은 추출 평형에 도달한 시간으로 Fig.7-7에서 얻은 추출 평형시간 값과 거의 유사하다.

이상의 결과로부터 본 연구 장치는 수직 방향이 아닌 어떠한 방향으로도 설치될 수 있으며, 작은 공간 내에서 연속적으로 회분식 교반 과정에서 보이는 액-액 접촉면적 이상을 발생시킬 수 있고, 장치 내의 액-액 계면은

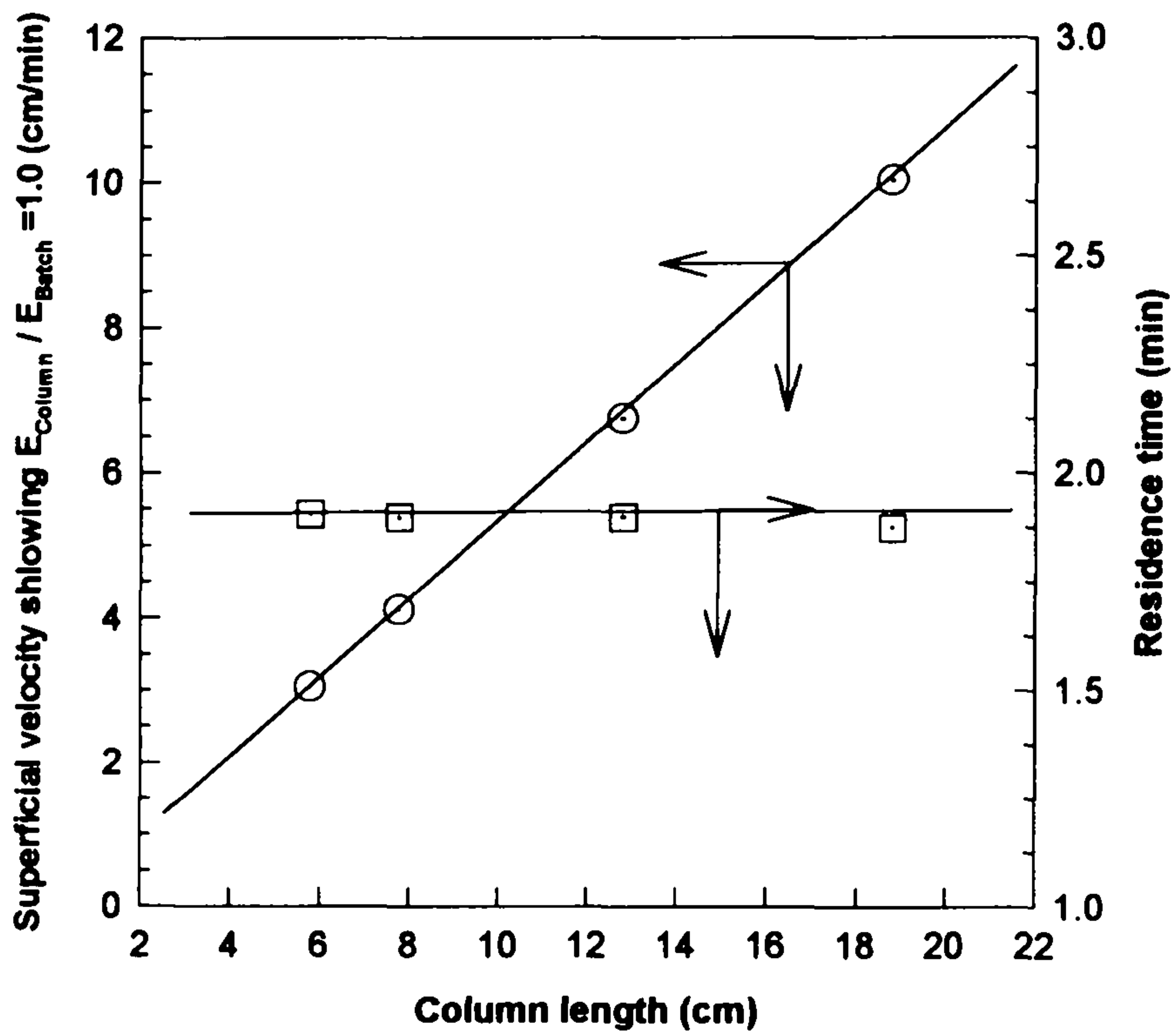


Fig.7-7 Superficial velocities showing $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1.0$ and their residence times with column length.

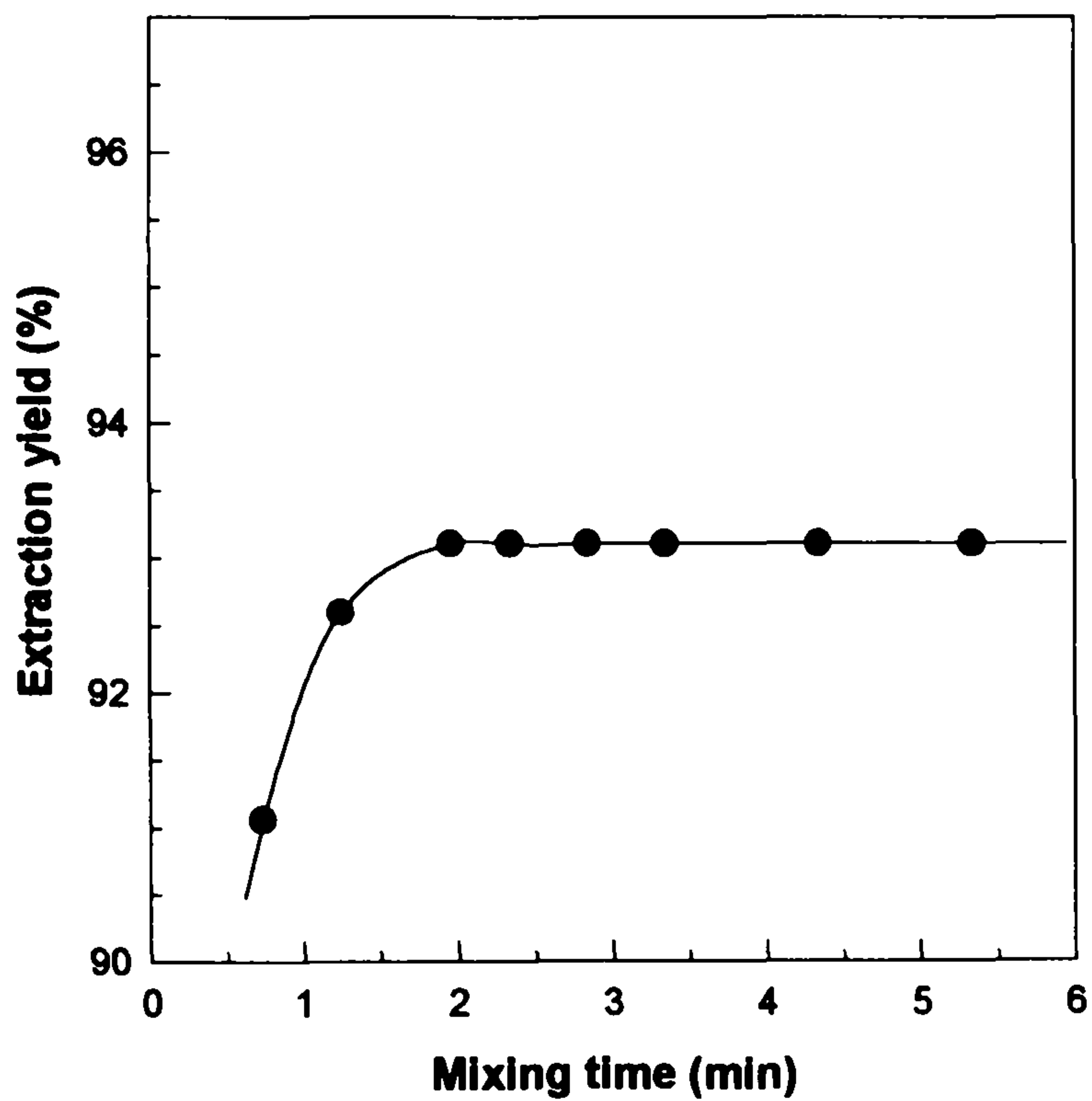


Fig.7-8 Batch extraction yield of U(VI) with mixing time.

$C_{\text{Aq. ini. U(VI)}} : 5.0 \text{ g/l in } 2.0 \text{ N HNO}_3$

$C_{\text{Org. ini.}} : 30 \text{ Vol.}\% \text{ TBP, Phase ratio} : 1.0$

난류 유동이 없이 안정한 상태로 유지되고 있어, 추출속도 해석에도 이용될 수 있음을 알 수 있다.

제 3 절 고밀집 섬유체에 의한 정적 액-액 접촉기의 이론적 해석

고밀도로 충전된 섬유체에 의해 유도되는 모세관 현상을 통하여 비혼합성의 두 액상이 접촉하면서 물질이 이동되는 액-액 접촉기의 내부 농도를 측정하기는 현실적으로 매우 어려워, 내부의 축방향 농도분포는 수학적 모델식에 의해 이론적으로 예측되고, 이를 통한 출구에서의 농도를 계산하여 실험치와 비교함으로써 내부의 현상을 예측할 수 밖에 없다. [21,22] 만약 고밀집 섬유체 액-액 접촉기를 표현할 수 있는 모델식이 있다면, 본 연구의 실험 범위 밖의 결과도 예측할 수 있을 뿐만 아니라, 본 액-액 접촉기를 사용한 역추출 현상도 최소한의 실험으로 예측 가능할 수 있다. 그리고 기 개발한 순환식 수는 모세관 다발체 전해계가 본 섬유체 액-액 접촉기와 원리가 같고 구조가 유사하여, 순환식 수는 모세관 다발체 전해장치[3,4]와 섬유체 액-액 접촉기가 조합되어 사용되는 경우나, 또는 순환식 수는 모세관 다발체 전해장치와 유사한 구조의 GC 섬유 column 전극계 내에서 용매추출과 전해반응이 동시에 일어나는 in-situ 전해반응계의 경우에도 섬유체 액-액 접촉기의 예측 모델식이 사용될 수 있다.

1. 수학적 모델

고밀집 섬유체 추출기는 유체를 압착하기 위한 지지체로 작용하는 섬유체가 축방향으로 균일하게 놓여짐으로서 만들어진 극히 작은 공간을 통하여 유체가 균일하게 흐르므로 수용상과 유기상이 병류 방향으로 흐르는 본 추출기는 Fig.7-9과 같은 플러그 흐름 모델을[23] 적용할 수 있다. 플러그 흐름을 보이는 반응기의 표현식(governing equation)은 식(2)과 식

(3)로서 표현될 수 있으며, 사용된 추출반응 계는 우라닐 이온(UO_2^{+2})-질산-TBP 이다.

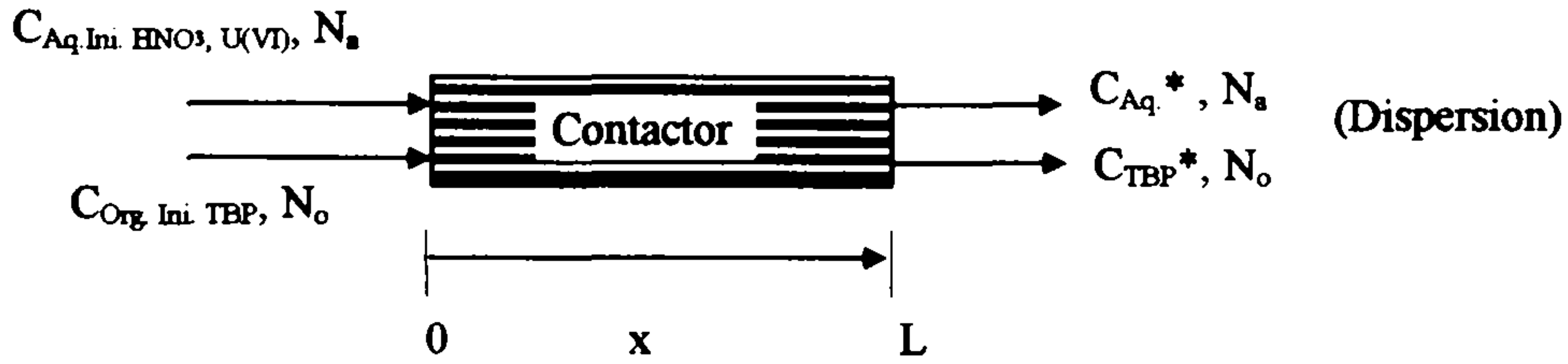


Fig.7-9 Schematic diagram showing the operation condition of a liquid-liquid static contactor

$$-N_{Aq.} \frac{dC_{Aq,i}}{dx} + D_{Aq,i} \frac{d^2C_{Aq,i}}{dx^2} = \sigma J_{Aq,i} \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (2)$$

$$N_{Org.} \frac{dC_{Org,i}}{dx} + D_{Org,i} \frac{d^2C_{Org,i}}{dx^2} = \sigma J_{Org,i} \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (3)$$

여기서 N : Flow rate of each phase (cm^3/sec)

C_{Ini} : Inlet concentration of each phase (g/cm^3)

C_i : Concentration at a column length x in each phase (g/cm^3)

C^* : Equilibrium concentration at the end of column (g/cm^3)

$D_{.i}$: Dispersion coefficient in each phase (cm^2/sec)

σ : Mass transfer area per unit column length (cm)

$J_{.i}$: Mass transfer flux between two phases at a column length x ($g/sec.cm^2$)

식(2)과 식(3)의 입구에서의 경계조건은 다음과 같이 표현된다.

$$B.C.1 : C_{Aq,i} |_{x=0} = C_{Aq.Ini,i} = C_{Total,i} \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (4)$$

$$B.C.2 : C_{Org,i} |_{x=0} = 0 \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (5)$$

섬유체 추출기에서 두상이 충분히 접촉하여 출구에서 평형에 도달하였다 고 하면, 출구 농도는 평형농도가 될 것이고 용질은 초기 수용상으로 부터 만 공급이 되므로 섬유체 추출기에 대한 물질 수지식은 다음과 같다.

$$N_{Aq} C_{Total,i} = N_{Aq} C_{Aq,i}^* + N_{Org} C_{Org,i}^* \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (6)$$

또한 평형상태에서 분배계수는 다음과 같다.

$$d_i = C_{Org,i}^* / C_{Aq,i}^* \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (7)$$

따라서 출구에서의 경계조건은 다음과 같이 표현된다.

$$B.C.3: C_{Aq,i} |_{x=L} = C_{Aq,i}^* = N_{Aq} C_{Total,i} / (N_{Aq} + N_{Org} d_i) \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (8)$$

$$B.C.4: C_{Org,i} |_{x=L} = C_{Org,i}^* = N_{Aq} C_{Total,i} d_i / (N_{Aq} + N_{Org} d_i) \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (9)$$

고밀집 섬유체 사이의 극히 작은 공간에서 두상이 얇은 박막으로 접촉하고 있는 상태에서는, 두상의 흐름은 층류(laminar flow)로 생각할 수 있고, 일반적으로 TBP와 질산 및 우라닐 이온과의 반응은 빠르다고 알려져 있으므로, 두께가 극히 적은 경계층에서의 물질전달은 정상상태에 있다고 가정할 때 막이론(film theory)에 기초하여 식(2)의 우측 항에서 두상간의 용질의 flux는 다음과 같이 표현될 수 있다. [24,25]

$$J_i = k_i (C_i - C_{i,int}^*) \quad ; \quad i = HNO_3, U(VI) \quad (10)$$

여기서 $C_{i,int}^*$ 는 계면에서의 평형 농도이고, k 는 두상의 경계에서 수용상 측의 물질전달 계수(mass transfer coefficient)로서 다음과 같다.

$$k = \text{Diffusivity} / \text{Boundary layer} = D / \delta \quad (\text{cm/sec}) \quad (11)$$

섬유체 추출기 내에서는 섬유체가 균일하게 축방향으로 놓여있고, 섬유체 사이의 공간이 극히 작아 두 상의 경계층은 매우 작은 두께로 접촉하고 있어 추출기 내에서의 축방향 혼합은 거의 없으리라 생각된다. 따라서 식 (2), (3)은 식(8)과 함께 사용되므로 독립식은 아니지만 각 상에 대해서 다음과 같이 간단한 식으로 다시 표현될 수 있다.

$$-N_{Aq,i} \frac{dC_{Aq,i}}{dx} = \sigma k_{Aq,i} (C_{Aq,i} - C_{Aq,i,int}^*) ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \quad (12)$$

$$N_{Org,i} \frac{dC_{Org,i}}{dx} = \sigma k_{Org,i} (C_{Org,i}^* - C_{Org,i,int}) ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \quad (13)$$

경계층에서 수용상과 유기상의 flux는 같으므로

$$k_{Aq,i} (C_{Aq,i} - C_{Aq,i,int}^*) = k_{Org,i} (C_{Org,i}^* - C_{Org,i}) ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \quad (14)$$

섬유체추출기 임의의 위치 x 까지의 용질의 물질수지 관계는 다음과 같다.

$$N_{Aq,i} C_{Total,i} = N_{Aq,i} C_{Aq,i} + N_{Org,i} C_{Org,i} ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \quad (15)$$

경계층에서 추출반응에 의한 각 상의 농도에 대응되는 계면농도는 식 (14), 식(7)과 식(15)을 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$(C_{Aq,i} - C_{Aq,i,int}^*) = \frac{k_{Org,i}}{k_{Aq,i}} \left[d_i C_{Aq,i,int}^* - \frac{N_{Aq,i}}{N_{Org,i}} (C_{Total,i} - C_{Aq,i}) \right] ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \quad (16)$$

$$(C_{Org,i}^* - C_{Org,i}) = \frac{k_{Aq,i}}{k_{Org,i}} \frac{1}{d_i} \left[(C_{Total,i} - \frac{N_{Aq,i}}{N_{Org,i}} C_{Org,i}) d_i - C_{Org,i,int}^* \right] ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \quad (17)$$

층류에서 물질전달 계수는 일반적으로 다음과 같이 표현된다. [25,26]

$$k \propto D^{2/3} \rho^{1/6} \mu^{-1/6} \quad (18)$$

여기서 D , ρ , μ 는 각 상에서의 확산계수, 밀도, 점도를 의미한다

식(16)과 식(17)에서 유기상과 수용상의 물질전달 계수의 비 값을 알기 위해서는 식(18)을 이용하여 각 상에서의 물성치를 비교하므로서 계산할 수 있다.

$$\frac{k_{\text{Org.}}}{k_{\text{Aq.}}} = \left(\frac{D_{\text{Org.}}}{D_{\text{Aq.}}} \right)^{2/3} \left(\frac{\rho_{\text{Org.}}}{\rho_{\text{Aq.}}} \right)^{1/6} \left(\frac{\mu_{\text{Org.}}}{\mu_{\text{Aq.}}} \right)^{-1/6} \quad (19)$$

각 상에서의 우라닐 이온과 수소이온의 확산계수와 물성은 Table 7-2 및 Table 7-3과 같다.[27-29]

Table 7-2. Diffusivities of uranyl ion and hydrogen ion

	Aqueous side		Organic side	
	UO_2^{2+}	H^+	UO_2^{2+}	H^+
$D \text{ (cm}^2\text{/sec)}$	4.6×10^{-6}	3.6×10^{-5}	1.5×10^{-6}	4.3×10^{-6}

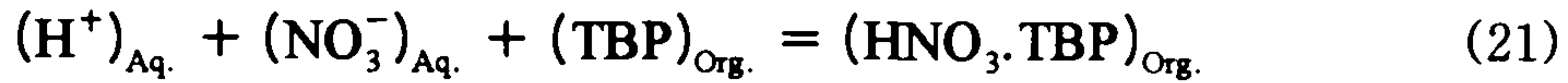
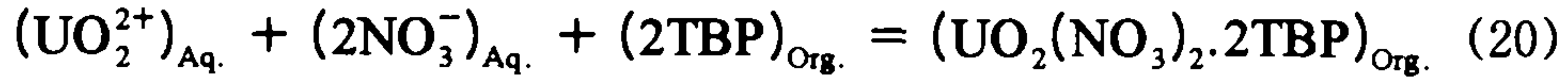
Table 7-3. Physical properties of aqueous and organic phases

	HNO_3 with 5g/l uranyl ion	30 Vol. % TBP/n-dodecane
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	1.071	0.834
$\mu \text{ (mP)}$	10.16	16.28

따라서 섬유체 추출기 임의의 위치에서 각 상의 용질의 농도가 주어질 때 식(16), 식(17)과 식(19)를 사용하여 수용상의 농도에 대응하는 유기상의 평형 농도를 계산할 수 있다

한편 식(7) 및 식(16), (17)에 나타난 우라닐이온과 수소이온의 TBP에 대한 분배계수는 잘 알려져 있는 SEPHIS 코드에 사용된 반경험식으로 표현될

수 있으며[30,31], 질산용액 중 우라닐이온 및 질산의 TBP에 대한 추출반응은 다음과 같이 표현된다.



식(20)과 식(21)의 평형상관 관계를 보여주는 pseudo-mass-action 평형상수는 다음과 같이 표현된다.

$$K_u = \frac{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP})_{\text{Org.}}}{(\text{UO}_2^{2+})_{\text{Aq.}} (\text{TBP})_{\text{Org.}}^2} = K_u^* (\text{NO}_3^-)_{\text{Aq.}}^2 \quad (22)$$

$$K_{hl} = \frac{(\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP})_{\text{Org.}}}{(\text{H}^+)_{\text{Aq.}} (\text{TBP})_{\text{Org.}}} = K_{hl}^* (\text{NO}_3^-)_{\text{Aq.}} \quad (23)$$

위 식의 K^* 값들은 25°C에서 TBP 100%를 기준으로 하여 경험적으로 다음과 같이 얻어진 것이다.

$$K_u^* = 3.7n_{\text{Aq.}}^{1.57} + 1.4n_{\text{Aq.}}^{3.9} + 0.11n_{\text{Aq.}}^{7.3} \quad (24)$$

$$K_{hl}^* = 0.135n_{\text{Aq.}}^{0.82} + 0.0052n_{\text{Aq.}}^{3.44} \quad (25)$$

$$n_{\text{Aq.}} = h_{\text{Aq.}} + 2U_{\text{Aq.}} + S_{\text{Aq.}} \quad (26)$$

여기서 $h_{\text{Aq.}}$, $U_{\text{Aq.}}$, $S_{\text{Aq.}}$ 은 각각 질산, 우라늄, 질산염의 몰 농도이다. 또한 TBP의 농도와 온도 보정을 한 평형상수는 다음과 같다.

$$K_u = K_u^* (4F^{-0.17} - 3) e^{(2500/\tau)} \quad (27)$$

$$K_{hl} = K_{hl}^* (1.0 - 0.54e^{(2500/\tau)}) e^{(340/\tau)} \quad (28)$$

여기서
$$\tau = \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{298} \quad ^\circ\text{K} \quad (29)$$

τ° 는 평형온도 (°K)이고 F는 자유 TBP의 부피 분율이 된다. TBP 농도에 대한 분배계수는 최종적으로 다음과 같이 표현된다.

$$D_U = \frac{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP})_{\text{Org.}}}{(\text{UO}_2^{2+})_{\text{Aq.}}} = K_U (\text{TBP})_{\text{Org.}}^2 \quad (30)$$

$$D_{\text{hl}} = \frac{(\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP})_{\text{Org.}}}{(\text{H}^+)_{\text{Aq.}}} = K_{\text{hl}} (\text{TBP})_{\text{Org.}} \quad (31)$$

여기서 자유 TBP에 대한 표현은 다음과 같다.

$$(\text{TBP})_{\text{Org.}} = \frac{-(K_{\text{hl}} h_{\text{Aq.}} + 1) + \sqrt{(K_{\text{hl}} h_{\text{Aq.}} + 1)^2 + 8(K_U U_{\text{Aq.}} + K_{\text{hl}} h_{\text{Aq.}})(3.651 F)}}{4(K_U U_{\text{Aq.}} + K_{\text{hl}} h_{\text{Aq.}})} \quad (32)$$

여기서 F는 TBP의 유기상에 존재하는 부피 분율이다.

주어진 농도에서 이와 대응되는 평형 계면농도를 구하기 위한 식(16), (17)은 식(18), (19)과 분배계수를 표현하기 위한 식(20)~(32)과 같이 연결될 경우, 복잡한 비선형 형태로 표현이 되어 질산과 우라닐 이온에 대해 동시에 계산하기 위해서는 비선형 연립방정식을 풀어야 된다.

식(2)~(32)까지의 식은 FORTRAN 언어를 사용한 수치해법으로 계산하였고, 식(2)와 식(3)을 계산하기 위해서는 4th order Runge-Kutta 방법을, 식(16)과 식(17)을 풀기 위해서는 M.J.D.Powell의 hybrid algorithm을 이용하는 MS-FOTRAN의 IMSL subroutine DNEQNF를 사용하였다.

2. 수치모사 결과

축방향 분산이 없는 것으로 가정한 본 섬유체 추출기의 표현식인 식(12)과 식(13)을 풀기 위해서는 우측항의 물질전달 계수와 섬유체 단위길이 당 물질전달 면적의 곱인, $k_a \sigma$ 값을 추정해야 한다. 물질전달 계수 값을 알기 위해서는 식(11)에서 보이는 것처럼 경계층에서 농도 구배층의 두

계 δ 를 알아야 한다. 고밀집 섬유체 사이에서 대단히 작은 공간 내에 압착되어 있는 유기상과 수용상의 δ 는 매우 작을 것으로 추정되나 현실적으로 이를 측정할 방법은 아직 없다. 또한 고밀집 섬유체 내부 공간에서 두 액상이 접촉하고 있는 단위길이 당 물질전달 면적 σ 의 측정 역시 아직은 어려운 상태이다. 대부분의 유기상과 수용상은 섬유체 사이의 틈새 공간을 지나가면서 접촉하지만 일부는 섬유체 날개의 가닥 자체로 흡수되어 섬유체 날개의 내부에서 접촉할 수 있으므로, 현 시점에서 섬유체 내부의 접촉 면적을 정량화 하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 분산 액적이 연속적으로 합체와 깨짐을 반복하여, 독립적인 물질전달 계수와 단위부피 당 접촉 면적을 독립적으로 측정하기 어려운 액-액 접촉계의 해석을 위해 물질전달 계수와 단위부피 당의 면적을 한 변수로 묶어 사용하는 것처럼, k_a 와 σ 를 한 변수인 $k_a\sigma$ 으로 묶어 수치모사를 통한 실험 값과의 data fitting을 통하여 $k_a\sigma$ 를 결정하였다.

본 추출기는 일반 액-액 교반에서 처럼 각 상의 유속이 빨라짐에 따라 액적 주위의 경계층의 두께나 물질전달 면적이 크게 변하는 것이 아니라, 지지체로 작용하는 고밀집 섬유 구조체의 극히 작은 틈 사이로 물질전달 계면이 형성되므로 경계층의 두께가 유속에 변화에 대하여 크게 영향을 받지 않을 것으로 생각되어, 유속의 변화에 대한 k_a 값의 변화는 거의 없을 것으로 예상된다. 또한 단위길이 당의 접촉면적인 σ 도 고정된 섬유체를 통하여 형성되므로, 섬유체 구조의 변화가 없으면 일정할 것으로 생각된다. 그러므로 일단 한 실험값을 만족시키는 $k_a\sigma$ 가 수치모사로부터 data fitting을 통하여 찾아지면, 이를 섬유체 추출기의 고유 특성 값으로 사용해도 될 것으로 생각된다.

본 연구에서 data fitting을 위해 사용된 실험값은 기 발표된 논문에서 [3] 언급된 것과 같이 내경 0.88 cm 인 Pyrex유리관에 폴리에스터 섬유 (40s/2) 약 1,500 가닥이 삽입된 섬유체 액-액 접촉기를 사용하여 얻어진 값이다. Data fitting을 통하여 얻은 $k_a\sigma$ 값은 수용상 유속 변화에 따른

같은 조건의 회분식 추출율에 대한 섬유체 추출기에 의한 추출율의 비 ($E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}$)가 1인 조건, 즉 출구 농도가 회분식의 평형농도를 만족시키는 조건을 만족하는 값으로서 약 $0.0327 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 얻어진 $k_a\sigma$ 값을 액-액 접촉 해석 시, 일반적으로 사용하는 물질전달계수와 단위부피 당 접촉면적의 곱의 형태로 표시하기 위해 물질전달 계수와 단위길이 당 접촉면적의 곱의 값으로 표시하면, 본 연구에서 사용한 튜브 관의 직경이 0.88cm 이었으므로 그 값은 약 0.0537 sec^{-1} 이 된다. 일반적으로 문헌에 나타난 교반에 의한 액-액 접촉 시 표현하는 단위부피 당 접촉면적과 물질전달 계수의 곱의 값은 반응조에 공급하는 교반 에너지에 따라 변화되지만 대략 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 정도로 [32,33] 본 섬유체 추출기의 값이 이 범위에 포함되므로 이상적 회분식 교반기에 상응하는 접촉면적과 물질전달 계수 값을 갖음을 다시 한번 알 수 있다.

Fig.7-10에는 위에서 결정된 $k_a\sigma$ 값을 사용하여 초기 수용상의 질산 농도가 2 N인 경우 우라늄에 대한 TBP 추출을 수행할 시, 정적 액-액 섬유체 추출기의 축방향에 따른 수용상 및 유기상에서 계산된 우라늄 농도 변화와 그 때 평형상태에 있는 계면에서의 수용상과 유기상의 농도 변화 및 초기 수용상의 질산 농도가 1N인 경우의 섬유체 추출기 축방향에 대한 수용상 농도 분포가 나타나 있다. 각 상의 농도와 계면에서의 농도 차이가 우라늄 이온이 이동하기 위한 각 상에서의 농도구배 차(concentration driving force)가 된다. 질산농도가 2N인 경우 이 농도구배 차는 축방향으로 감소하여 입구에서 약 8cm에서는 두 상은 거의 서로 평형 상태에 가깝게 수렴하며, 이 때는 각 상에서의 농도구배 차가 줄어든다. 출구에서 계산된 수용상의 우라늄 농도는 질산농도 2 N인 경우 약 1.17 g/l 이고, 질산 1N 인 경우는 약 2.07 g/l 로 수용상 관점의 추출율[(입구에서 우라늄 농도-출구에서 우라늄 농도)/입구에서 우라늄 농도 $\times 100$]은 각각 76.6, 58.6%이 된다. 본 모사와 같은 상비 0.25 조건에서 30 Vol.% TBP에 의한 이상적 회분식에 의한 추출율[(초기 수용상의 우라늄 농도-추출 후 수용상에서 우라늄

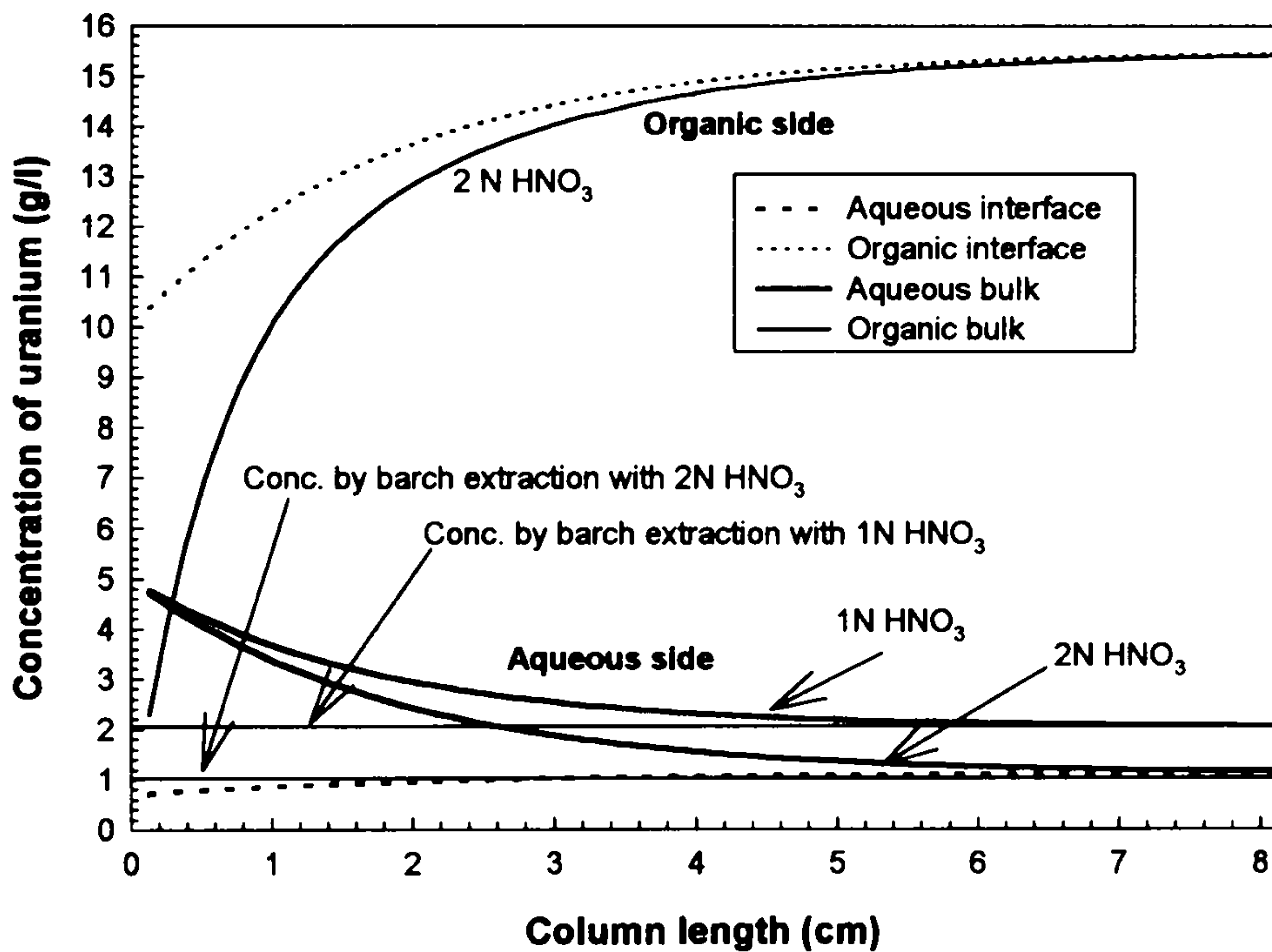


Fig.7-10 Concentration profiles of uranium at bulk and interface in aqueous and organic phases with column length.

Organic flow rate : 1.0 ml/min

Aqueous flow rate : 4.0 ml/min

Feeding aqueous phase : 5 g/l Uranium in 2 N HNO₃

농도)/초기 수용상의 우라늄 농도 x 100]은 질산 2 N인 경우는 약 79.4% 이고, 질산 1N 인 경우는 58.6%가 된다. 따라서 본 섬유체 추출기가 질산 1N의 경우는 회분식 평형상태에 도달하였지만, 질산 2N인 경우는 완전히 회분식 평형상태에 도달되지 않았음을 알 수 있다. 30 Vol.% TBP을 사용하여 1N 질산 중의 5g/l 우라늄 추출시 우라늄 회분식 추출 결과를 얻기 위해서는 수용상 유속이 4 ml/min과 유기상 유속 1 ml/min의 운전조건에서는 본 섬유체 추출기의 길이는 약 8cm 정도이면 충분하고, 2N 질산의 경우는 이보다 좀 더 긴 섬유체 추출기가 필요함을 알 수 있다.

Fig.7-11에는 Fig.7-10와 같은 조건에서 축방향에 따른 유기상과 수용상의 질산농도와 계면농도 분포가 나타나 있다. 질산의 분배계수는 우라늄보다 훨씬 작기 때문에 수용상에서 유기상으로의 질산의 이동은 적고, 수용상에서의 질산농도가 유기상에서의 질산농도보다 훨씬 큼을 볼 수 있다.

Fig.7-12에는 길이 12.8cm인 섬유체 추출기 및 1.2ml/min의 일정한 유기상 유속 상태에서 수용상 유속 변화에 따른 우라늄의 농도 변화가 나타나 있다. 수용상의 유속이 적을수록 섬유체 추출기 내에서 수용상의 체류시간이 길어져 추출반응이 평형에 충분히 도달하여 입구로부터 짧은 거리에서 평형에 도달하여 농도 변화가 없음을 볼 수 있다. 한편 수용상 유속이 증가하면 추출 상비가 낮아지게 되어 출구에서의 수용상 우라늄 농도는 높아지게 된다. 출구에서 표시된 검은 점은 실험에 의해 측정된 섬유체 추출기 출구에서 수용상의 우라늄 농도로서 수치 모사에 의해 계산된 출구에서의 수용상의 우라늄 농도와 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다.

Fig.7-13에는 길이 18.8cm인 섬유체 추출기 및 1.2ml/min의 일정한 유기상 유속에서 수용상 유속 변화에 따른 우라늄 농도의 변화가 나타나 있다. Fig.7-12의 경우 보다 추출기의 길이가 길기 때문에 수용상에 대해 보다 충분한 체류시간을 줄 수 있어, Fig.7-12에서의 비슷한 수용상 유속에서 보다 유기상과 수용상의 농도구배가 출구 전까지 충분히 정상상태에 도달하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 출구에서 실험적으로 측정된 수용상의 우

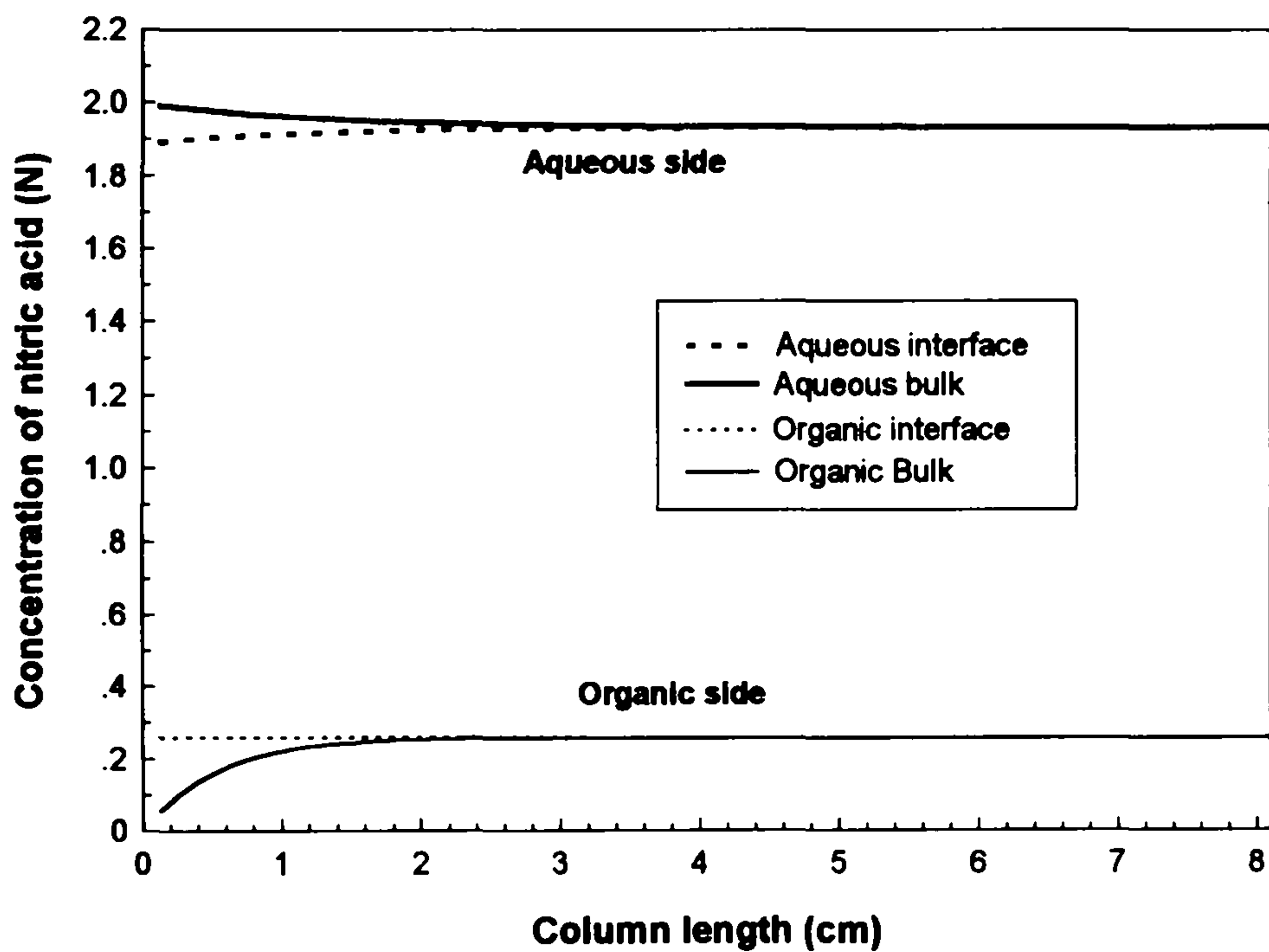


Fig.7-11 Concentration profiles of nitric acid at bulk and interface in aqueous and organic phases with column length

Organic flow rate : 1.2 ml/min

Aqueous flow rate : 2.5 ml/min

Feeding aqueous phase : 5 g/l uranium in 2N HNO₃

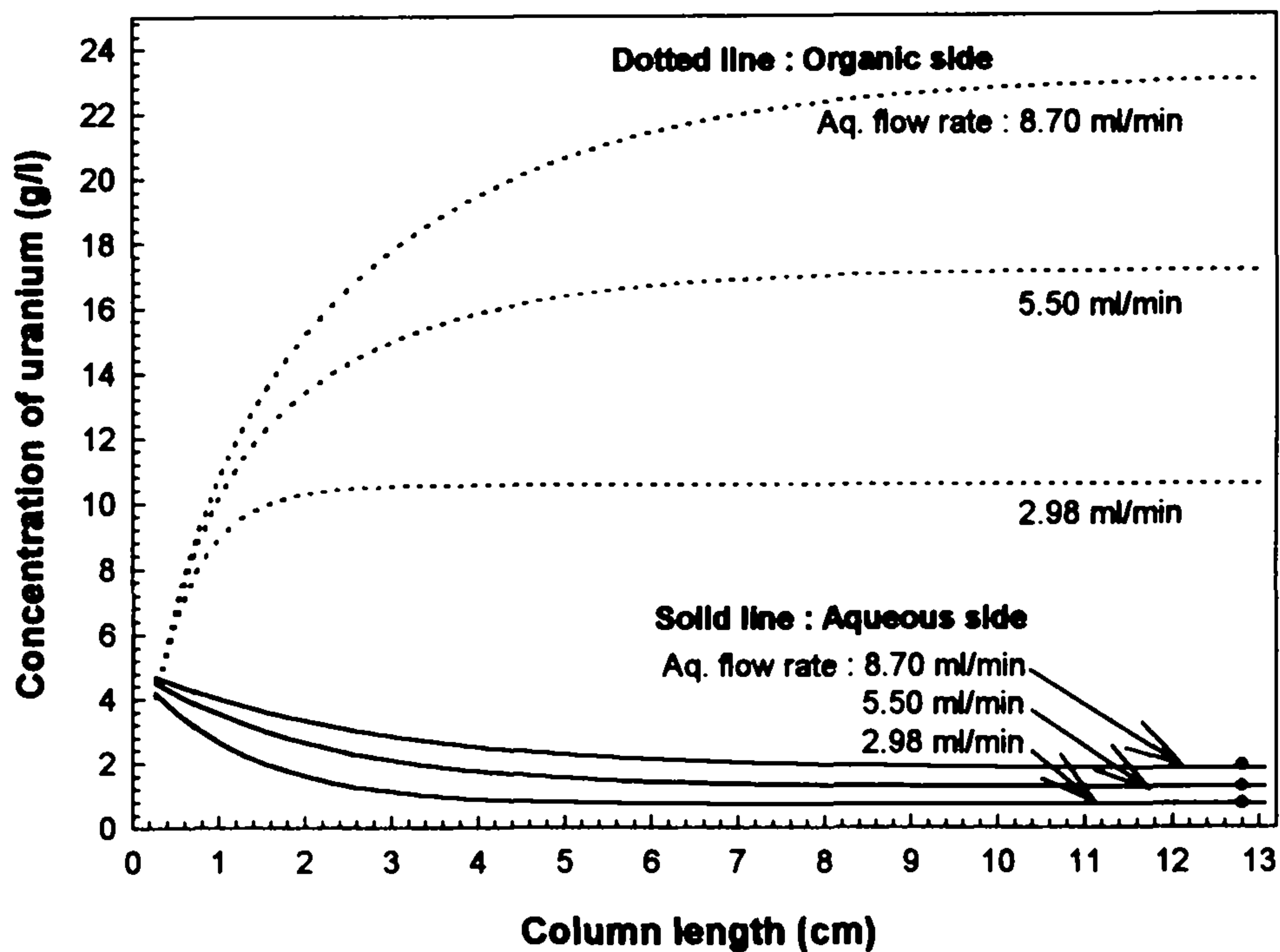


Fig.7-12 Concentration profiles of nitric acid in aqueous and organic phases with column length at several aqueous flow rates.

Column length : 12.8 cm, Organic flow rate : 1.2 ml/min
 Feeding aqueous phase : 5 g/l uranium in 2 N nitric acid
 Data points : Experimental uranium concentration at outlet of the fiber extractor

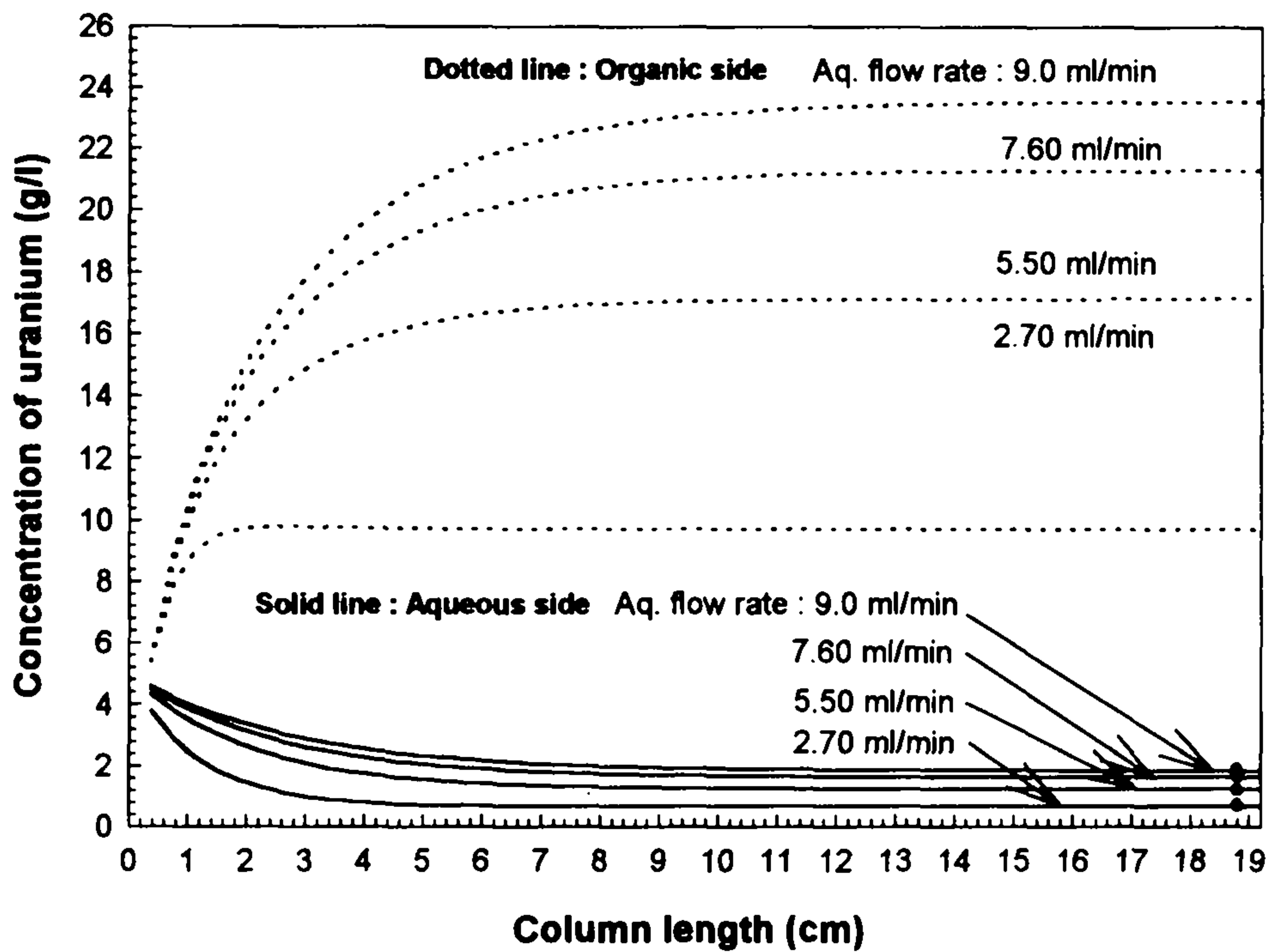


Fig.7-13 Concentration profiles of nitric acid in aqueous and organic phases with column length at several aqueous flow rates.

Column length : 18.8 cm, Organic flow rate : 1.2 ml/min
 Feeding aqueous phase : 5 g/l uranium in 2 N nitric acid
 Data points : Experimental uranium concentration at outlet of the fiber extractor

라늄 농도는 수치모사 결과와 잘 일치함과 수용상의 유속이 높아질수록 상비가 낮아져 출구에서의 수용상의 우라늄 농도는 높아짐을 볼 수 있다.

Fig.7-12와 Fig.7-13의 수치모사 과정에서 $k_a\sigma$ 값은 수용상의 유속 변화에 관계없이 모두 기 결정된 $0.0327 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 값을 사용하였으며, 섬유체 추출기의 운전상의 중요한 변수인 수용상의 유속을 약 $2\text{ml}/\text{min}$ 에서 약 $9\text{ml}/\text{min}$ 까지 변화시킬 때에도 실험치와 수치모사 결과가 잘 일치한다는 것은 $k_a\sigma$ 값이 섬유체 추출기의 구조적 특성 때문에 이 섬유체 추출기가 갖는 고유 특성 값으로 사용될 수 있다는 것을 확인하여 주는 것이다.

Fig.7-14에는 길이 12.8cm 에서 일정한 수용상 유속에서 상비 변화, 즉 유기상의 유속 증가에 따른 출구에서 측정된 우라늄 농도를 추출율 값[(입구에서 우라늄 농도-출구에서 우라늄 농도)/입구에서 우라늄 농도 $\times 100$]으로 변환하여 수치모사한 결과가 나타나 있다. 수치모사 결과가 실험 값에 잘 일치함을 볼 수 있다. 상비가 증가할수록 추출율이 증가하고 상비 1일 때, 이상적 교반 시의 추출율 값을 능가함을 볼 수 있다.

Fig.7-15에는 유기상 유속 $1.2\text{ml}/\text{min}$ 에서 수용상 유속 변화에 따른 같은 조건의 회분식 추출율에 대한 섬유체 추출기에 의한 추출율의 비($E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}$)를 수치 모사한 결과와 실험에 의해 측정된 결과가 나타나 있다. 수치모사 결과가 실험 결과와 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다. 기 발표한 논문에서 언급한 것과 같이 두상간의 추출반응이 평형에 도달하기 위해서는 섬유체 추출기내에 수용상이 일정시간 체류해야 하고 수용상의 유속이 어느 한계를 넘는 경우 충분한 접촉이 이루어지지 않아 섬유체에 의한 추출율은 회분식의 추출율보다 떨어진다. 18.8cm 의 섬유체 추출기의 경우는 추출기의 길이가 길어 높은 수용상 유속에서도 회분식과 같은 성능을 보여줄 수 있고, 5.8cm 의 섬유체 추출기에서는 약 $2\text{ml}/\text{min}$ 이상의 수용상 유속에서부터 회분식의 성능을 보여주지 못함을 볼 수 있다.

Fig.7-12에서 Fig.7-15까지의 결과로부터 이론적 수치모사와 실험결과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있고, 이는 본 섬유체 추출기에 대해 적용한 플러

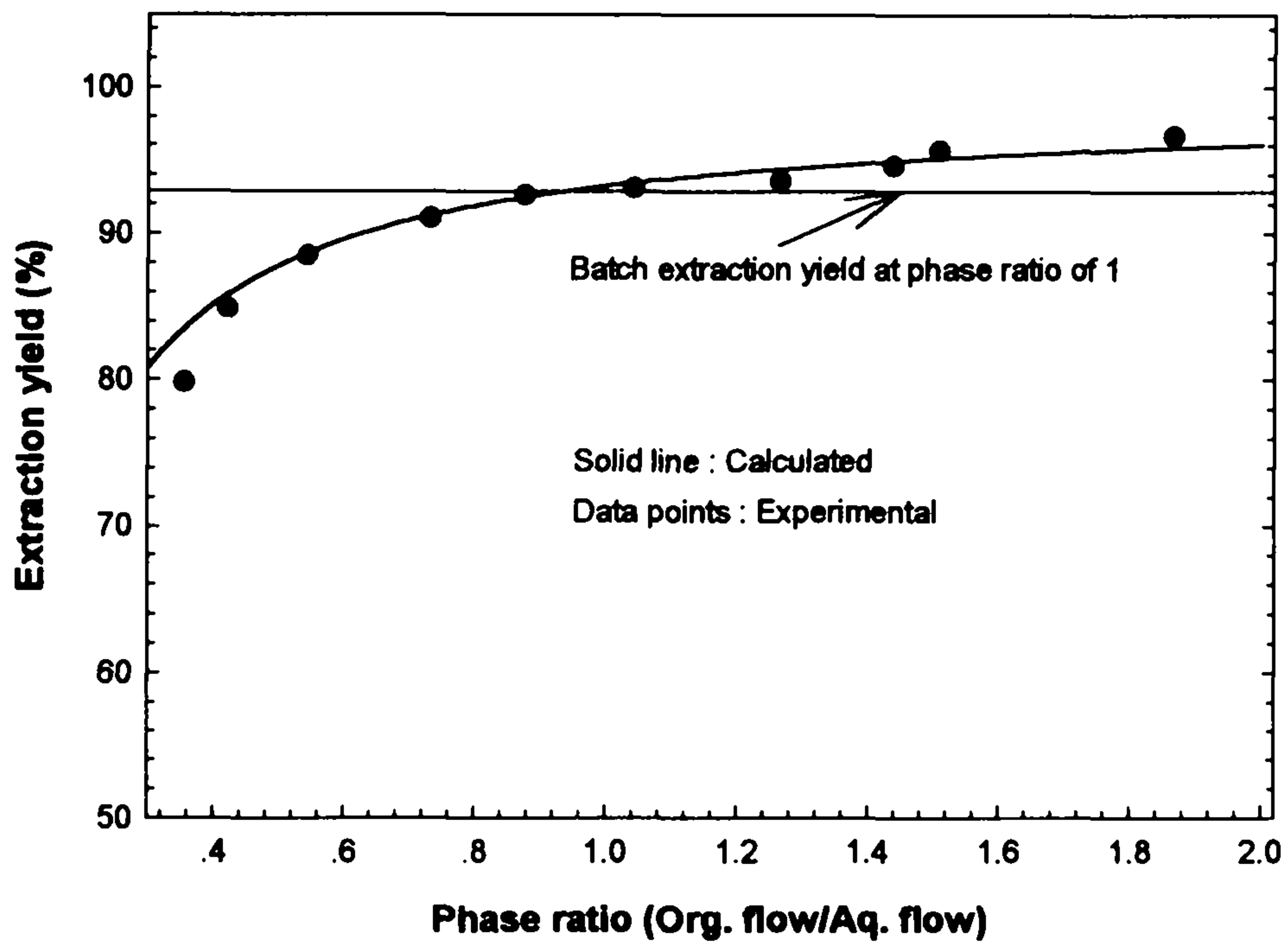


Fig.7-14 Calculated and experimental extraction yields with phase ratio.

Column length : 12.8 cm, Aqueous flow rate : 1.5 ml/min
 Feeding aqueous phase : 5 g/l uranium in 2 N nitric acid

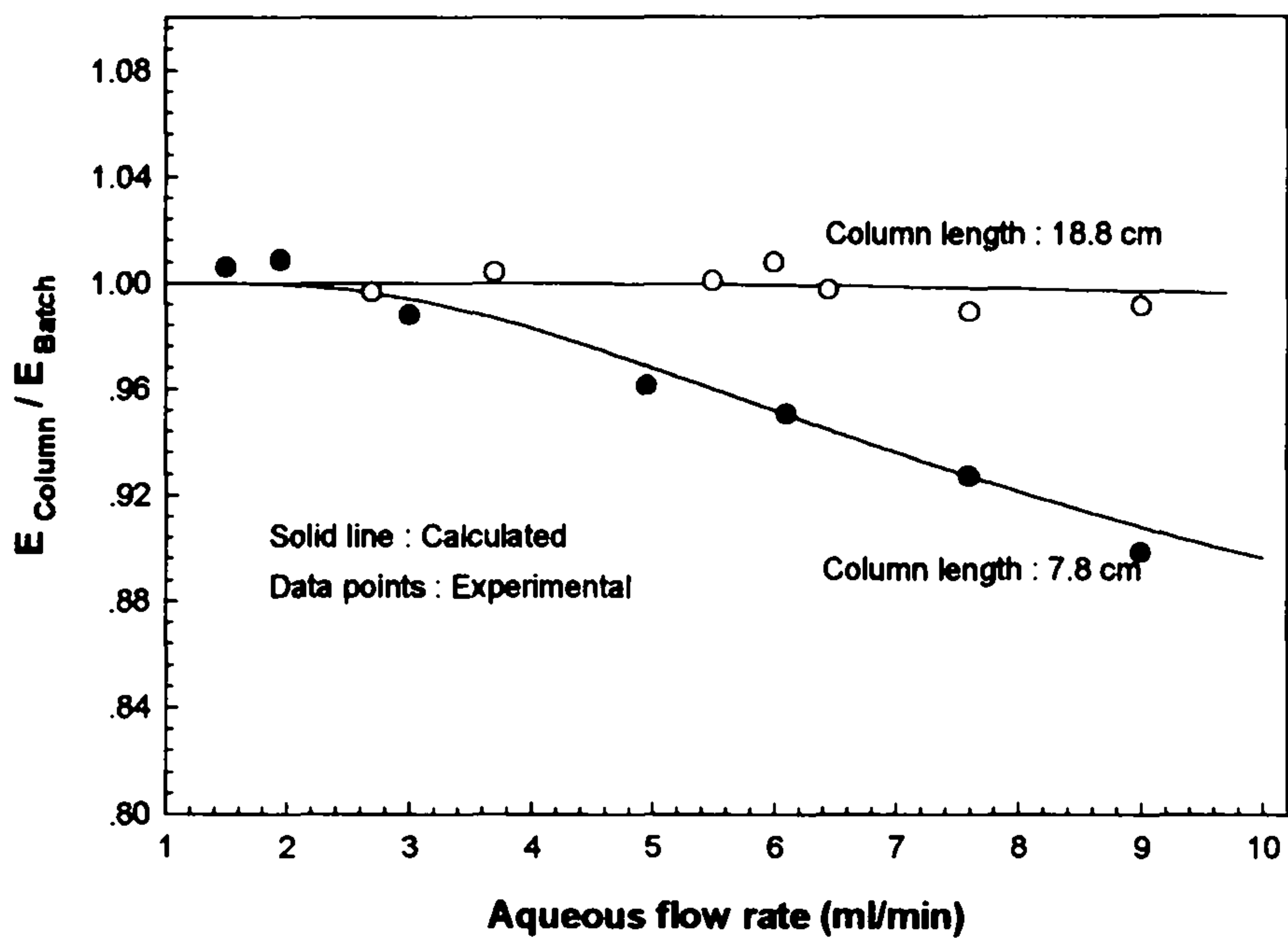


Fig.7-15 Comparison of extraction yield ratios between fiber column and batch extractor with aqueous flow rate.

Organic flow rate : 1.2 ml/min

Feeding aqueous phase : 5 g/l uranium in 2 N HNO₃

그 모델과 관련한 수학적 모델식들이 건전하다는 것을 의미한다. 이에 따라 가상적인 여러 섬유체 추출기의 운전조건에서 회분식 추출성능을 보여주는 최소한의 섬유체 추출기의 소요 길이를 계산할 수 있다. 이 결과는 본 연구팀에 의해 개발된 섬유체 추출기를 원자력 분야의 선·후행 핵연료 주기에서[31] 많이 접하게 되는 우라늄 분리/정제 및 회수공정에 적용 시 기본설계자료로 사용될 수 있다.

Fig.7-16에는 여러 유기상 유속에서 수용상 유속 변화에 따른 회분식 추출율에 대한 섬유체 추출기에 의한 추출율의 비($E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}$)가 1을 만족시키기 위한 섬유체 추출기의 길이가 계산되었다. 유기상의 유속이 증가하더라도 수용상의 유속이 낮을 때는 수용상의 체류시간이 길어져 수용상이 유기상과 충분한 접촉을 하므로 유기상 증가에 따른 $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1$ 을 만족하기 위한 추출기의 길이 변화가 없음을 볼 수 있다. 그러나 수용상의 유속이 어느 이상 될 경우는 유기상 증가에 따라 $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1$ 을 만족하기 위한 추출기의 길이가 증가함을 볼 수 있다. 유기상의 유속이 증가한다는 것은 회분식에서는 상비가 증가하는 것으로 회분식에서 상비 증가는 추출율의 증가를 가져오는 것이므로 추출 후 수용상의 농도가 더 낮아짐을 의미한다. 그리고 회분식 추출율과 같은 수율을 만족시키기 위한 섬유체 추출기 길이는 수용상의 농도구배가 극히 적은 상태에서 수용상 농도를 더 낮추기 위해 더욱 길어져야 한다.

Fig.7-17에는 질산농도 변화에 의한 $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1$ 을 만족하기 위한 섬유체 추출기의 길이가 나타나 있다. 질산농도가 증가 한다는 것은 식(22)과 식(30)에서 보듯이 TBP-우라늄 추출반응 시 염석제(salting agent)로 작용하는 nitrite 이온의 농도가 높아질 수록 분배비가 커져 추출 후 수용상의 잔여 우라늄 농도가 낮아짐을 의미한다. Fig.7-16에서와 같이 수용상의 유속이 어느 이상 되었을 때부터 질산농도가 증가할 수록 필요한 섬유체 추출기 길이가 길어짐을 볼 수 있다. 수용상의 유속이 낮을 때는 두 상이 충분히 접촉을 하여 $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1$ 을 만족하기 위한 추출기 길이의 변화가

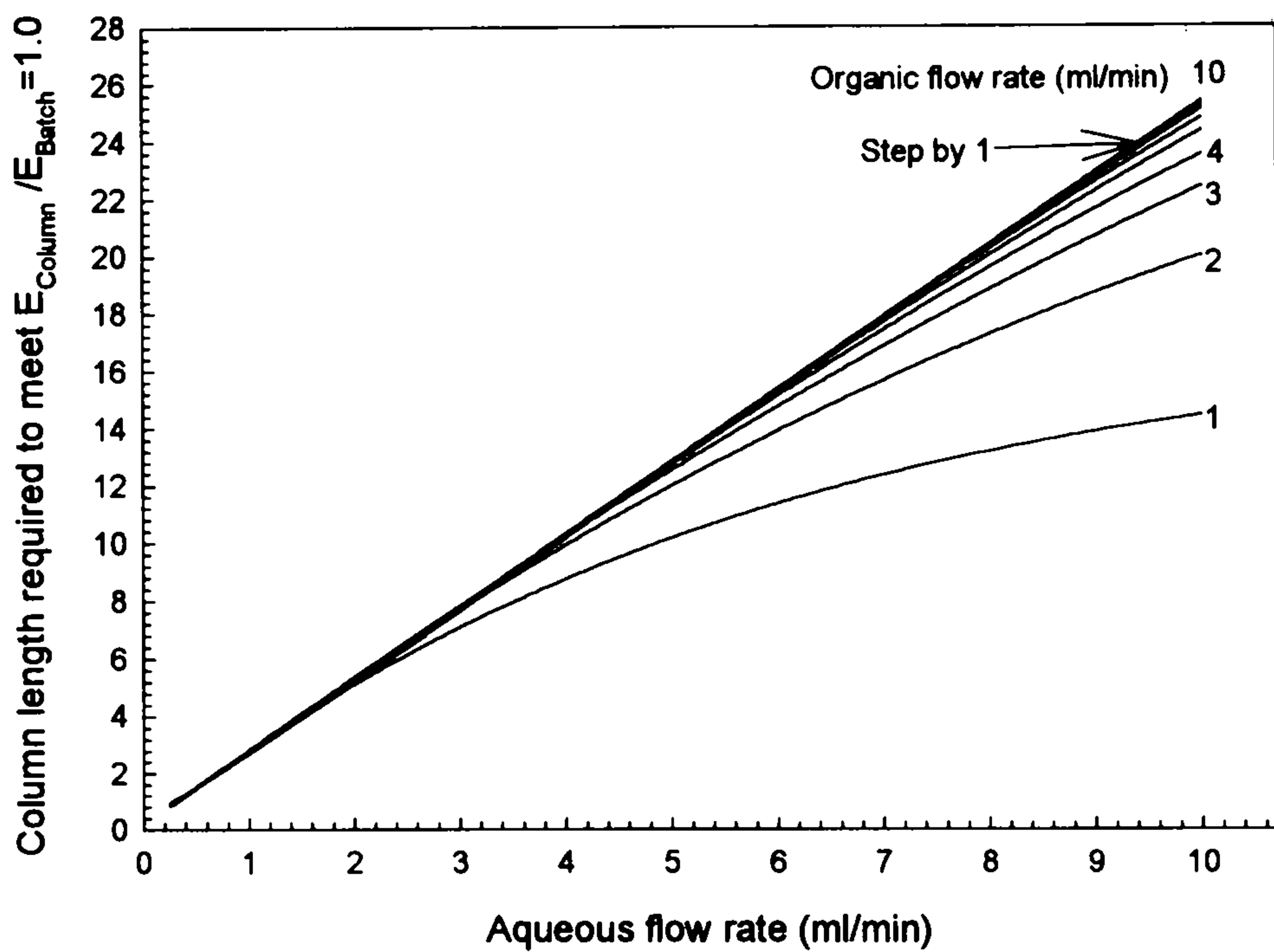


Fig.7-16 Column length required to meet $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1.0$ with aqueous flow rate at several organic flow rates.

Feeding aqueous phase : 5 g/l uranium in 2N HNO_3

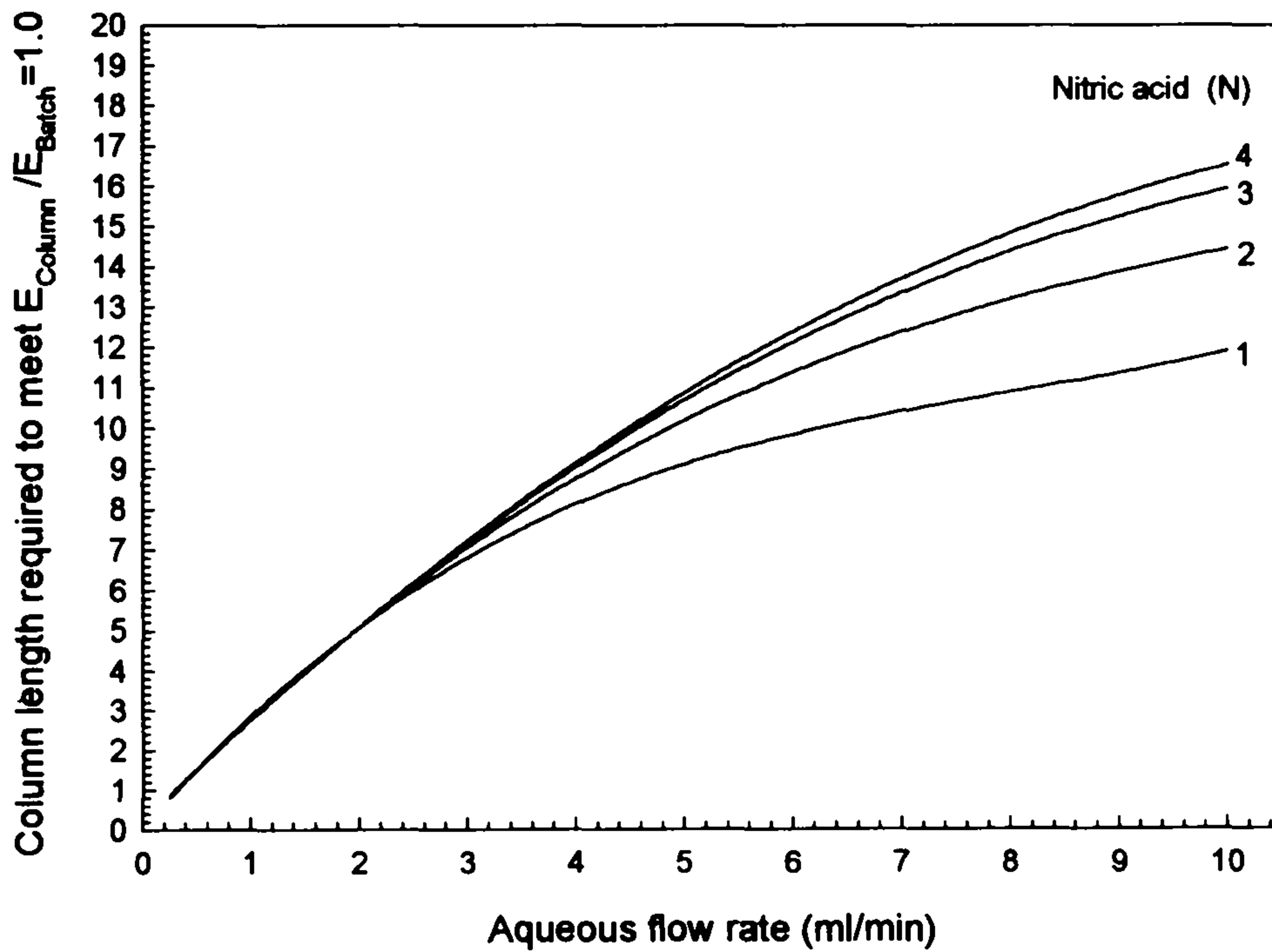


Fig.7-17 Column length required to meet $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1.0$ with aqueous flow rate at several nitric acid concentrations.

Organic flow rate : 1 ml/min

Feeding uranyl ion concentration : 5 g/l

없음을 볼 수 있다. 그러나 수용상의 유속이 어느 이상으로 증가할 경우 회분식 추출율과 같은 수율을 만족시키기 위한 섬유체 추출기는 수용상 농도를 더 떨어뜨리기 위해 더욱 길어져야 한다. Fig.7-10에서 보듯이 질산 농도 1 N과 2 N의 경우 수용상의 계면농도와 수용상 농도 차가 없어지기 위한 즉, 회분식의 평형상태와 같은 농도에 도달하기까지 필요한 추출기 길이의 차이를 볼 수 있다. 질산 1N의 경우 섬유체 길이가 약 8cm 정도에서 평형에 도달하였지만 질산 2N인 경우는 아직 평형에 도달하지 못하여 평형에 도달하기 위해서는 더 긴 섬유체 추출기가 필요함을 알 수 있다.

제 4 절 수용/유기 혼합계에서의 *in-situ* 전해 역추출 특성 및 이성분 금속이온의 상호분리 특성

연속식 분리공정에서 금속이온의 산화가 상태를 변화시키므로서, 유기 추출제에 대한 추출능의 변화를 이용하여 금속이온의 분리.정제가 가능하다. 일반적으로 금속이온의 전해특성 연구는 단일 수용상에서 이루어지고 있고, 복잡한 수용상-유기상의 혼합상에서는 일어나는 금속이온의 전해 반응 특성에 관한 연구는 매우 적으며, 있다 하더라도 유기상에서의 전기전도도가 수용상에서 보다 매우 작고, 유기상이 수용상에 분산상으로 존재하여 유기상에서의 전해반응이 무시된 상태로 해석되고 있다.[34,35] 따라서 고전적 용매추출 방법의 개선을 위한 추출 또는 역추출 반응에 전기화학이 응용되기 위해서는 기본적으로 유기상-수용상의 혼합상태에서 금속이온의 전해특성 연구가 선행되어야 하다.

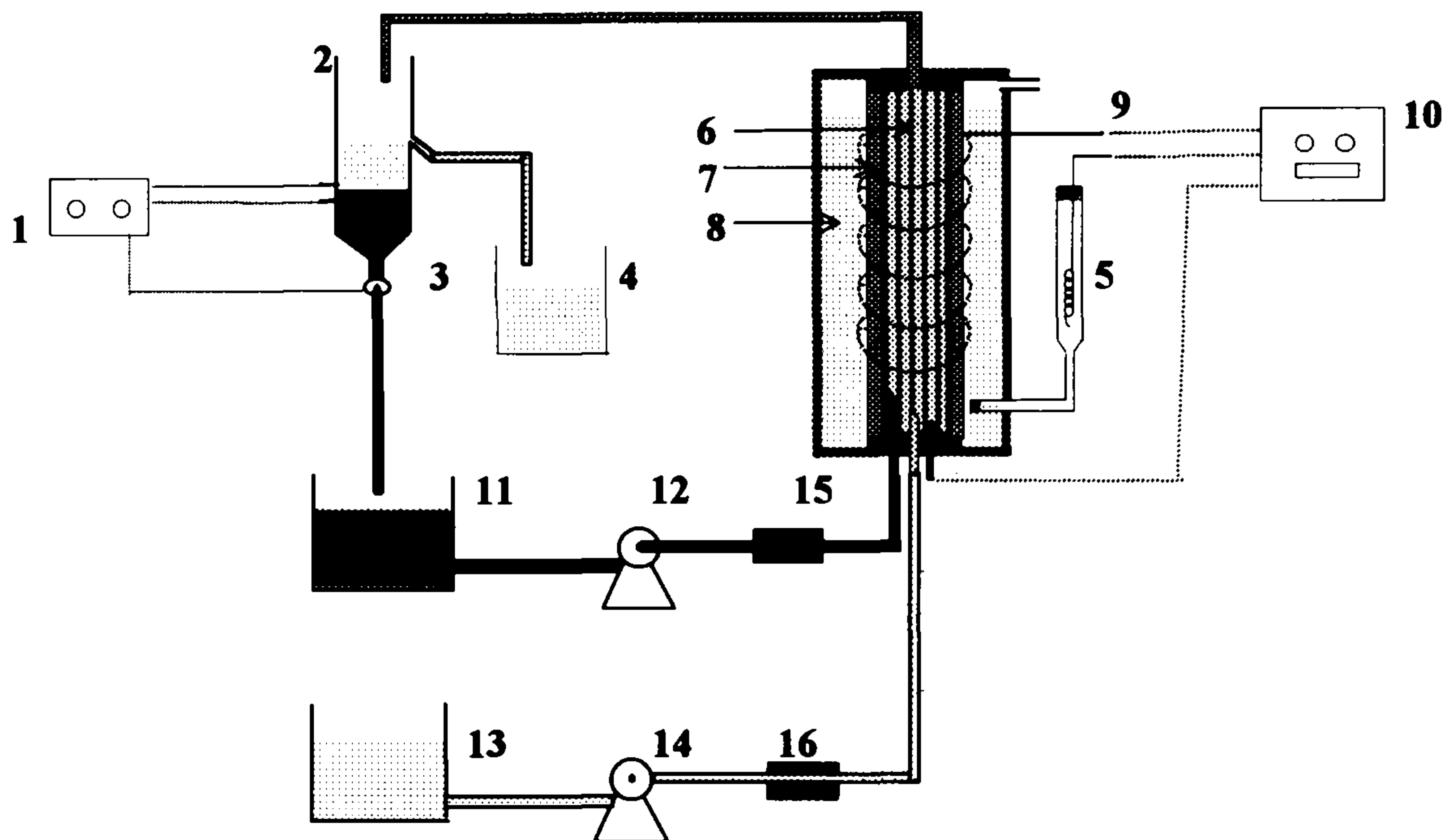
수용액 중에 존재하는 금속이온의 고순도 분리를 위한 전해/용매추출(또는 전해/용매 역추출)를 수행하기 위해서는 효과적인 액-액 접촉면적을 발생시키는 추출기와 이와 함께 조합되어 사용되는 대면적 전극 전해장치가 필요하며, 한 공간 내에서 전해반응과 용매추출(또는 역추출) 반응이 동시

에 일어나게 하는 *in-situ* 전해/용매추출 장치를 위해서는 효과적인 액-액 접촉과 빠른 전해반응이 가능한 전해계의 개발이 요구된다.

본 연구팀에서는 이미 단위공간에서 전극면적이 매우 크고, 재현성이 뛰어난 순환식 수은 전해계를 개발하였으나[3,4], 취급하기 까다로운 수은을 순환시켜야 하므로, 본 연구에서는 이와 유사한 구조로 수용상/유기상의 혼합계에서 직접 전해반응이 일어나고 취급이 용이한 고밀집 GC 섬유 다발체를 전극으로 사용하여 금속이온의 정제 및 상호분리 특성 연구를 수행하였다. 이 GC 섬유 자체는 전극으로 사용될 뿐만 아니라 모세관 현상에 의해 각 상이 섬유체 가닥사이로 극히 얇은 박막으로 퍼지며 흘러, 대단히 넓은 액-액 접촉면적을 발생시키는 지지체 역할도 한다.

1. 실험장치 및 방법

Fig.7-18에는 본 연구에서 사용된 고밀집 GC 섬유 column 전극을 이용한 전해/용매추출계가 나타나 있다. 작동전극으로 사용되는 GC 섬유 다발체는 분리 막으로 사용되는 길이 9.3cm, 내경 8.8 mm 다공성 튜브 내에 GC 섬유를 허용되는 최대의 가닥 수를 채워 만들었으며, 여기에 GC 봉을 삽입하여 전류 공급 터미널과 연결하였다. 다공성 튜브의 외부는 대응전극으로 사용되는 백금 wire로 충분히 둘러 쌓여져 있고, 기준전극으로 사용되는 Ag/AgCl(Silver/Silver Chloride Electrode: SSE) 전극이 가깝게 위치하게 하였다. 하단부에는 수용상과 유기상이 공급되기 위한관이 설치되어 있다. GC 섬유 다발체에 주입되는 두 액상의 유속은 전해반응 및 산화/환원 한계전류 등에 큰 영향을 미치므로 정량 미량 급액 펌프와 유량계에 의해 정밀하게 제어하였으며, 전해반응기를 거쳐 나오는 혼합상은 솔레노이드 밸브와 수위 조절기에 의해 조절되는 액/액 분리기에 의해 유기상과 수용상으로 분리하였다. 전해반응기를 나오는 혼합상의 정확한 액-액 상비는 정밀한 메스실린더를 사용하여 측정하였다.

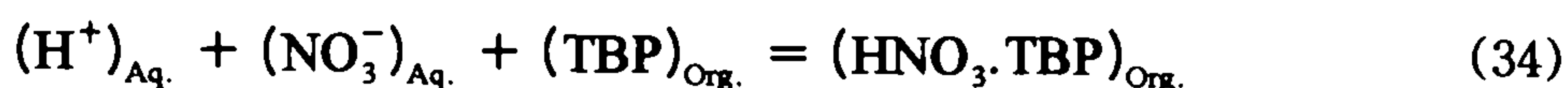


- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. Hg Level Controller | 2. Hg/Solution Separator |
| 3. Solenoid Valve | 4. Product Storage Tank |
| 5. Reference Electrode | 6. Working Electrode (GC Fiber Column) |
| 7. Porous Tube (Membrane) | 8. Counter Solution |
| 9. Counter Electrode (Pt) | 10. Potentiostat/Data Recording System |
| 11. Aqueous Reservoir | 12. Aqueous Pump |
| 13. Organic Reservoir | 14. Organic Pump |
| 15. Aqueous Flow Controller | 16. Organic Flow Controller |
| 17. Air Vent | |

Fig.7-18 Diagram of the electrolysis system with Glassy carbon fiber column electrode.

본 연구는 수용/유기 혼합상에서의 전해특성을 보기 위해, 수용상으로는 0.1 N 하이드라이진 ($N_2H_5^+$)를 함유한 질산계와 유기상으로는 우라닐(UO_2^{+2}) 이온과 질산이 함유된 30 Vol.% TBP/dodecane을 선정하여 수행하였으며, 유기상은 질산 중 우라닐 이온을 갖는 수용액을 TBP와 1:1의 비로 하여 회분식으로 추출하여 얻었다.

질산 중의 우라늄 추출반응은 이미 잘 알려진 반응으로 다음과 같이 표현되며, 유기상에는 우라닐 이온 뿐만 아니라 질산도 함께 존재하게 되고, 질산 1N에서 U(VI)를 추출하는 경우 TBP에 약 0.11N 정도의 질산도 함께 추출된다.



수용상, 유기상 및 수용/유기 혼합계에서 우라닐 이온의 전해특성을 보기 위해 우라닐 이온의 환원 Voltammogram 및 혼합계에서 각 상의 유속변화에 따른 Voltammogram 변화를 측정하였으며, 일정한 우라늄 환원 전위에서 GC 섬유 전극체를 흐르는 유량의 변화에 따라 최종 수용상 중에 U(IV)의 농도와 총 우라늄농도를 각각 측정하였다. Table 7-4 에는 본 연구의 실험 변수와 범위가 나타나 있다.

Table 7-4 Experimental parameters and their ranges

Parameters	Phase ratio (Org./Aq.)	Aqueous flow Rate (ml/min)	Organic flow rate (ml/min)	Nitric acid (N)
Ranges	0.1 ~ 2.5	0.25 ~ 2.5	0.1 ~ 1.5	0.5 ~ 2.0

U(IV)의 분석은 우선 GC 섬유 column 전해조[36]에 기지의 U(VI)을 통과시켜 순수한 U(IV) 용액을 만들고, 이 용액을 사용하여 Spectrophotometer (Shimadzu Co. Model No. UV-140A)분석을 위한 표준 검정곡선을 작성하여

수행하였다. 약간의 검은색을 띄는 초록색의 U(IV)는 647nm에서 U(VI)의 간섭이 없이 최대 흡광도 피크를 보이며, U(VI)는 414nm에서 최대 흡광도 피크를 보이나, U(IV)의 흡광도가 겹쳐 정확한 측정을 할 수 없어, ICP (Induced Coupled Plasma Spectroscopy : Model Jobinyvon JY 38 plus)를 이용하여 수용상의 총 우라늄을 농도를 측정하여 U(VI)를 계산하였다.

또한 전해기법이 응용된 용매추출 방법에 의해 금속이온의 상호분리 특성을 보기 위하여 대응 금속이온으로 TBP에서 우라늄과 같이 산화가 상태에 따라 큰 추출능의 변화를 보이고, 우라늄 산화/환원 전위와 큰 차이를 보이는 Ce를 선택하였으며, U과 Ce의 상호분리를 위한 전해환원 실험은 U과 Ce를 함유한 30 Vol.% TBP/dodecane 으로부터 일정 환원전위에서 수행하였다. 수용상의 U(IV)의 농도 역시 Spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, 수용상 중의 U, Ce의 전체 농도는 ICP를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 혼합상에서 단일 핵종의 전해 용매추출

Fig.7-19 에는 GC column 전극에서 수용상, 유기상, 및 혼합상에서의 U(VI) 환원 Voltammogram의 변화가 나타나 있다. Curve 1은 수용상에서 U(VI)의 환원 Voltammogram으로 약 -500 mV 부근에서부터 뚜렷한 한계전류를 보이고 있고, 한계전류 이후 약 -600mV 이상에서 급격히 증가하는 전류는 수소환원에 의한 것으로 질산-하이드라이진만이 함유된 blank 용액의 Voltammogram인 Curve 2와 동일 형태를 보이고 있다. U(VI)를 함유한 유기상과 질산-하이드라이진 수용상이 동시에 주입되는 혼합계의 Voltammogram인 Curve 3에서는 Curve 1과는 달리 U(VI) 환원전류와 수소환원 전류가 낮고, 한계전류가 뚜렷이 발달되어 있지 않음을 볼 수 있다. Curve 4는 U(VI)이 없는 유기상과 질산-하이드라이진 수용상이 주입되는 혼합계의 Voltammogram으로 Curve 3의 back-ground 전류가 된다. Curve 5는 U(VI)을 함유한 단일 유기상만 주입됐을 경우의 Voltammogram으로 Curve 3과 유사

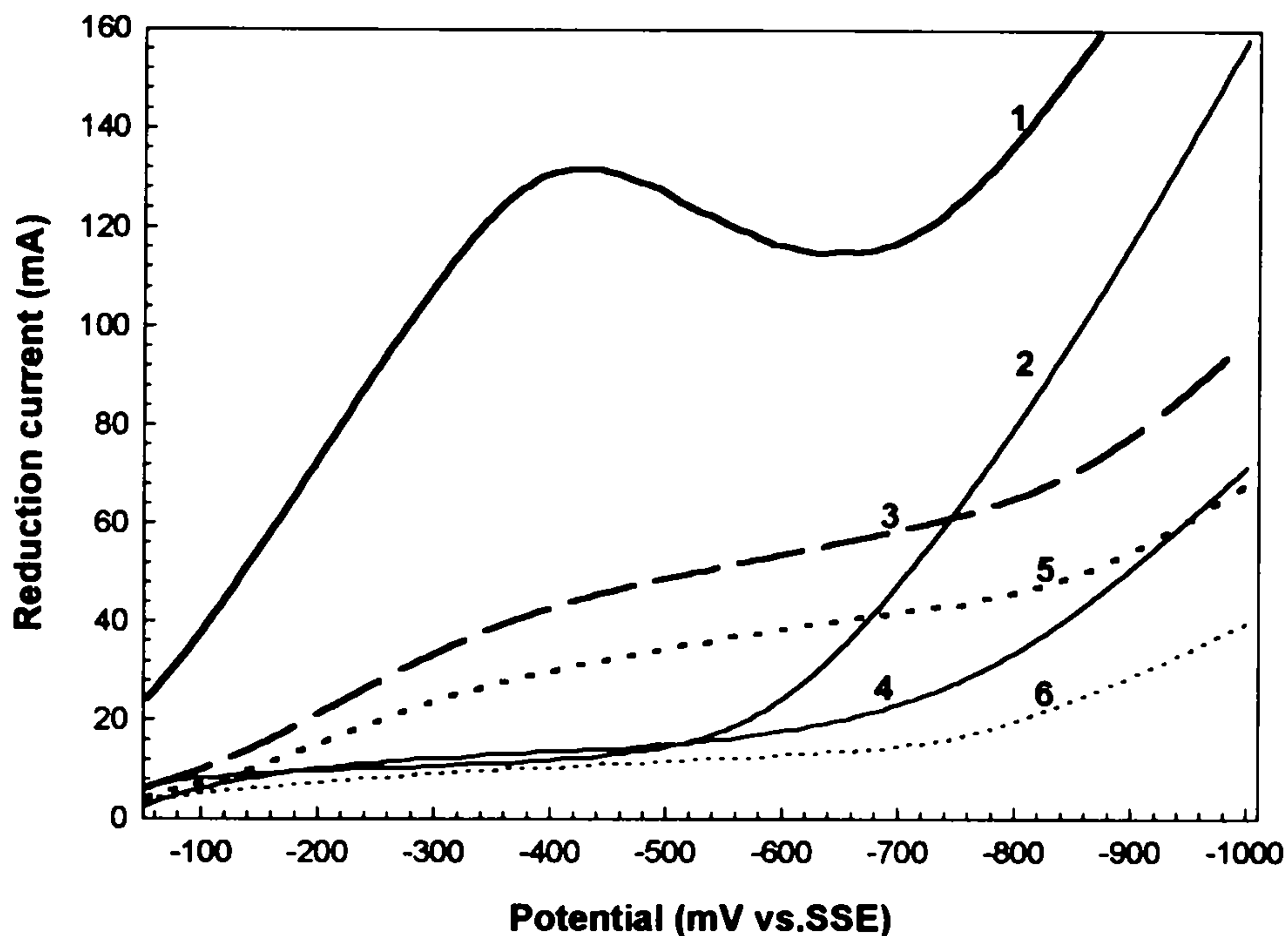


Fig.7-19 Voltammograms of U(VI) reduction in several phases at GC fiber column electrode

Aqueous system ; Curve 1 ; 5 g/l (VI) in 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Curve 2 ; 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

Mixed system ; Curve 3 ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃
 in 30 Vol% TBP

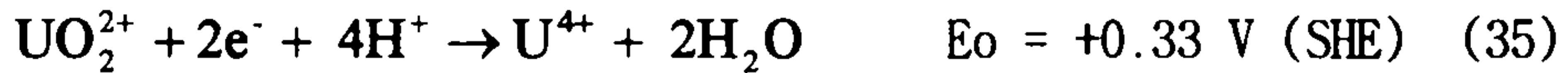
Curve 4 ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 0.11 N HNO₃ in 30 Vol% TBP

Organic system ; Curve 5 ; 8.46 g/l (VI) + 0.11 N HNO₃ in 30 Vol% TBP
 Curve 6 ; 0.11 N HNO₃ in 30 Vol% TBP

Flow rate ; All aqueous phase : 1.4 ml/min
 All organic phase : 0.45 ml/min

Scan rate ; 3 mV/sec

한 형태를 보이고 있다. Curve 6은 U(VI)이 없이 질산만으로 포화된 유기상에서의 Voltammogram으로 약 -750 mV 이후부터 TBP에 존재하는 수소이온의 환원에 의한 전류가 나타난다. 일반적으로 유기상에서의 전해반응은 수용상에서의 전해반응보다 대단히 낮은 것으로 알려졌지만 Fig.7-19의 결과는 금속이온이나 수소이온이 존재하는 유기상에서는 수용상에서의 전해반응보다는 작지만 전해반응이 충분히 잘 일어남을 알 수 있다. 수용상에서 일어나는 우라늄의 환원반응은 다음과 같이 수소이온이 참여하는 반응 [31,37,38]으로, TBP 유기상에도 수소이온이 U(VI)과 같이 공존하므로, 유기상에서의 환원반응도 식(35)와 같은 형태로 진행될 것으로 생각된다.



-550 mV 기준으로 Curve 3의 혼합상에서 U(VI) 환원전류는 약 51.7 mA 이고, 같은 전위에서 Curve 5의 단일 유기상에서 일어나는 U(VI) 환원전류는 36.8 mA 이므로, 혼합상에서 발생하는 총 U(VI) 환원전류 중 유기상에서 발생하는 전류는 약 70%이고, 나머지 30%는 수용상에서 일어남을 알 수 있다. 이는 혼합상이 고밀집 GC 섬유 column에 주입될 시 유기상이 수용상보다 GC 섬유에 대해 보다 친유성을 가짐으로 유기상이 먼저 GC 섬유 가닥 사이의 표면 위를 박막상태로 흐르고, 그 다음 층에 수용상이 흐르는데 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 전극과 접하는 유기상에서 직접 U(VI) 환원이 일어나고, 수용상에서의 환원전류는 수용상과 전극 사이에 존재하는 유기상 층이 수용상의 전해반응에 대한 저항체로 작용하여, 과전압이 단일 수용상에 비해 크게 높아질 것으로 생각된다.

위의 결과로부터 본 연구계의 혼합상 내 U(VI) 전해반응 및 물질전달 기구는 다음과 같이 설정할 수 있다. 즉, GC 섬유 가닥내의 공간이 극히 작지만 GC 섬유 전극체 표면에 유기상은 일정한 두께($\delta_{\text{org.}}$)로 흐르고, 그 옆을 수용상이 또한 어떤 두께($\delta_{\text{Aq.}}$)를 가지고 흐를 것으로 생각되어진다. 그

러므로 Fig.7-20에 표기된 것처럼 혼합계에서 U(VI)의 환원은 먼저 유기상의 U(VI)가 직접 표면에서 환원(Red₁)되어 U(IV)로 되고, 이 U(IV)는 TBP에 대한 분배 계수가 U(VI)에 비하여 크게 낮으므로 일부는 유기상에 그대로 남지만 환원된 대부분의 U(IV)는 수용상으로 확산(D₂)되어 이동될 것이다. 또한 유기상의 U(VI) 일부는 TBP에 대하여 분배계수 값이 높지만 수용상에 대한 평형분배 계수 값에 해당하는 만큼의 양이 확산(D₁) 과정에 의해 수용상으로 이동되어 수용상에서 일부 환원되는 것으로 생각된다.

실험적으로 측정된 질산 1N, 8.5g/l U(VI)의 분배계수는 상비 1에서 약 6.3 정도이고, 같은 조건에서 약 4.5 g/l U(IV)의 분배계수는 1 이하였다. 따라서 환원과정에 의해 생성된 U(IV)는 두 상이 충분한 시간을 갖고 접촉을 유지하는 경우 대부분 수용상으로 이동되어 질 것으로 생각된다. 그러므로 혼합계에서의 U(VI)환원과정은 다소 복잡한 전해반응과 물질전달이 복합적으로 결합되어 일어나는 것으로 판단된다.

본 연구장치와 같이 용액이 흐르는 전해장치[3,4,36]에서 측정되는 전류와 유속 및 농도의 관계는 다음과 같이 표현된다.

$$I = nFf (C_{in} - C_{out}) \quad (36)$$

여기서, I는 참조전극과 수은 모세관 다발체 사이에서 측정된 전류(ampere)이고, n은 산화/환원 반응에 관련된 전자수, F는 패라데이 상수(96,500 Coulombs), f는 유량(liter/sec), C_{in}는 계에 주입되는 이온농도(mole/liter), C_{out}는 계를 빠져 나오는 이온농도(mole/liter)이다. 만약 계가 한계전류 상태에 도달하면 즉, 금속이온이 전부 환원되면 식(36)에서 출구의 농도 항은 제로가 된다. 본 연구계와 같이 U(VI) 환원반응이 유기상 및 수용상에서 모두 일어나는 경우 측정되는 전체 환원전류는 다음과 같이 표현된다.

$$I_{Total} = nFf_{Org.} (C_{Org.in} - C_{Org.out}) + nFf_{Aq.} (C_{Aq.in} - C_{Aq.out}) \quad (37)$$

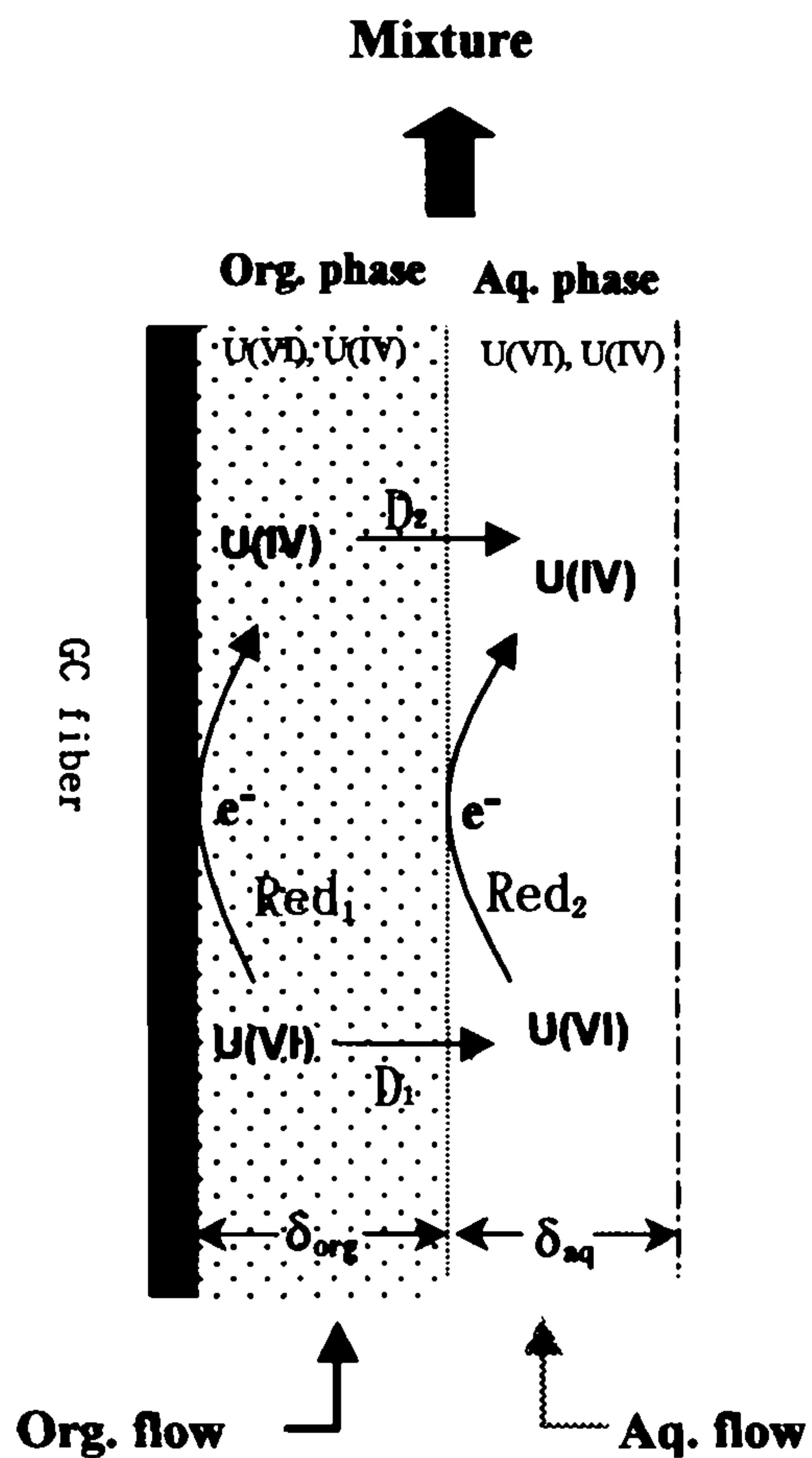


Fig.7-20 Conceptual mechanism of electro-reduction of U(VI) and mass transfer in aqueous and organic mixed phases in GC fiber column electrode system.

Fig.7-21에는 주사속도(scan rate) 변화에 대한 Voltammogram이 나타나 있다. 단일 수용상 중 U(VI) 환원의 경우 주사속도의 증가에 따라 한계전류의 피크가 증가하고, 피크전위의 위치가 음전위 방향으로 다소 이동하는 것을 보인다. 이는 비가역 전해반응의 특징으로 U(VI)의 환원반응인 식(35)가 비가역 전해반응임을 확인시켜주는 것이다. 주사속도가 1 mV/sec 인 경우는 한계전류의 over-shooting 없이 완전한 한계전류의 모습을 볼 수 있다. 또한 혼합상에서도 한계전류 피크가 잘 발달하지 않아 뚜렷하지는 않으나, 역시 환원전류의 증가가 둔화되기 시작하는 전위의 위치가 음의 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

Fig.7-22에는 일정 수용상 유속에서 유기상의 유속의 변화에 대한 Voltammogram의 변화가 나타나 있다. 유기상의 유속이 증가함에 따라 식(37)에서 보이는 것처럼 유기상의 전해속도가 빨라져 측정 전류가 증가함을 볼 수 있다. 그러나 유기상의 유속이 증가하여 유기상과 수용상 유속의 비가 증가함에 따라 전극표면 위의 유기상 두께, δ_{org} 가 증가하여 수용상으로 이동되는 U(VI)의 확산저항이 많이 걸리므로 수용상의 U(VI)의 농도는 다소 줄어 역시 식(37)에서 표현되듯이 수용상에서의 환원 전류는 줄어 들게 된다. 따라서 전체 환원전류는 유기상의 유속 증가에 따라 비례적으로 증가하지 않음을 볼 수 있다. 유기상의 유속이 매우 적어져 유기상 두께가 매우 작은 경우 즉, 전극계는 단일 수용상계 상태처럼 되는 경우 한계전류가 유기상 유속이 큰 경우에 비하여 뚜렷이 발달하는 것을 볼 수 있다.

Fig.7-23과 Fig.7-24에는 일정한 유기상 유속에서 수용상 유속의 변화에 대한 Voltammogram의 변화가 나타나 있다. Fig.7-22의 경우와 다르게 수용상 유속의 큰 변화에도 U(VI)의 환원전류 변화가 없다. 단지 수용상의 유속이 증가하면 환원전류가 약간 감소 하는 것을 볼 수 있다. 이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, GC 섬유 가닥 사이에서 유기상의 변화는 유기상이 수용상에 비해 GC 섬유에 더 친화적이고 점도가 커서 유기상의 두께 δ_{org} 가 비례적으로 변화하나, 유기상이 고정되고 수용상이 변화할 경우

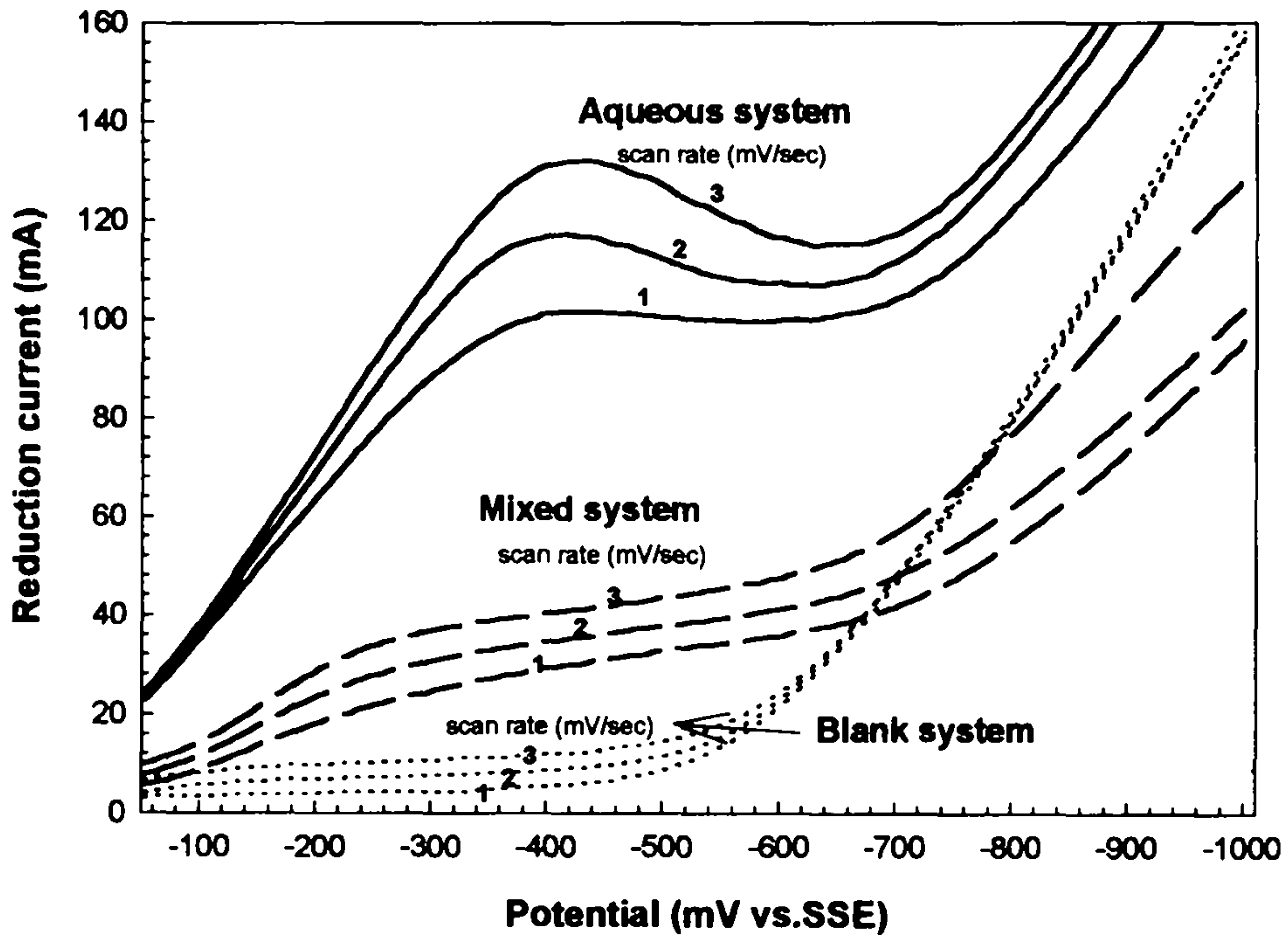


Fig.7-21 Voltammograms of U(VI) reduction in several phases at GC fiber column electrode with scan rate.

Aqueous system : 5 g/l (VI) in 1.0 N HNO_3 + 0.1 N N_2H_5^+
 Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO_3 + 0.1 N N_2H_5^+
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO_3
 in 30 Vol% TBP
 Blank system : 1.0 N HNO_3 + 0.1 N N_2H_5^+
 Flow rate ; All aqueous phase : 1.4 ml/min
 All organic phase : 0.4 ml/min

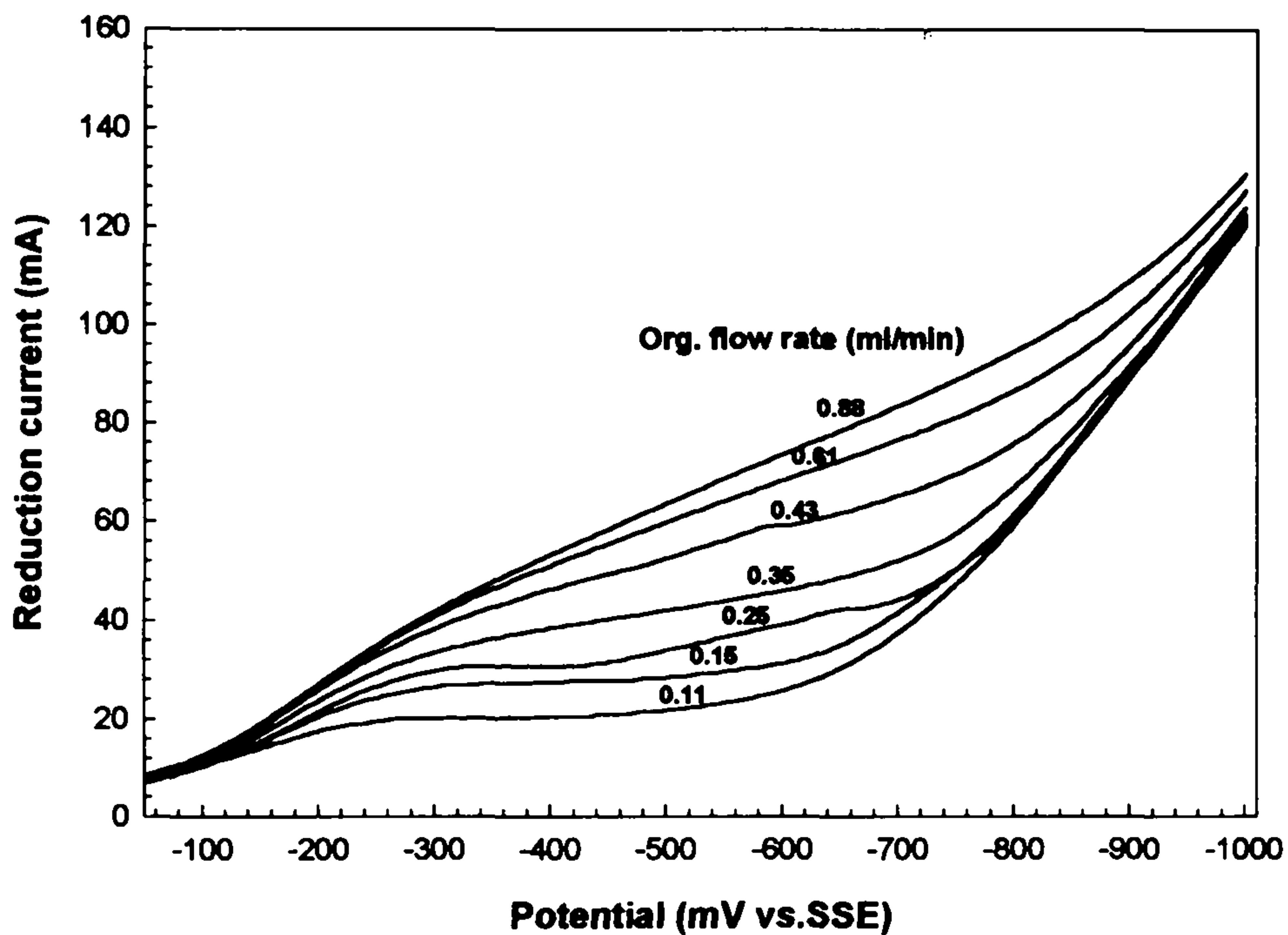


Fig.7-22 Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with organic flow rate.

Scan rate ; 3mV/sec

Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃
in 30 Vol% TBP

Aqueous flow rate ; 1.4 ml/min

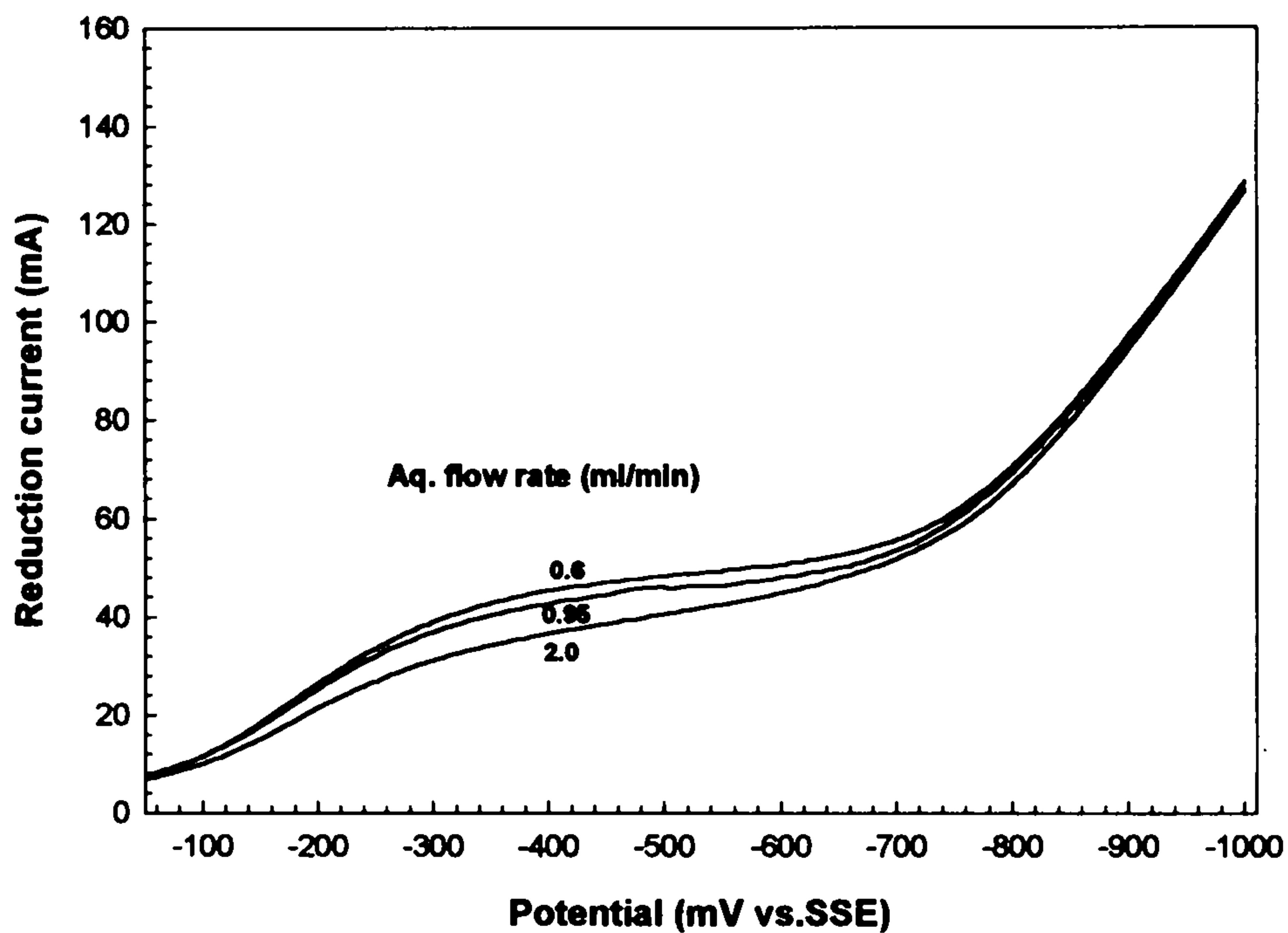


Fig.7-23 Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate.

Scan rate ; 3 mV/sec

Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃
in 30 Vol% TBP

Organic flow rate ; 0.45 ml/min

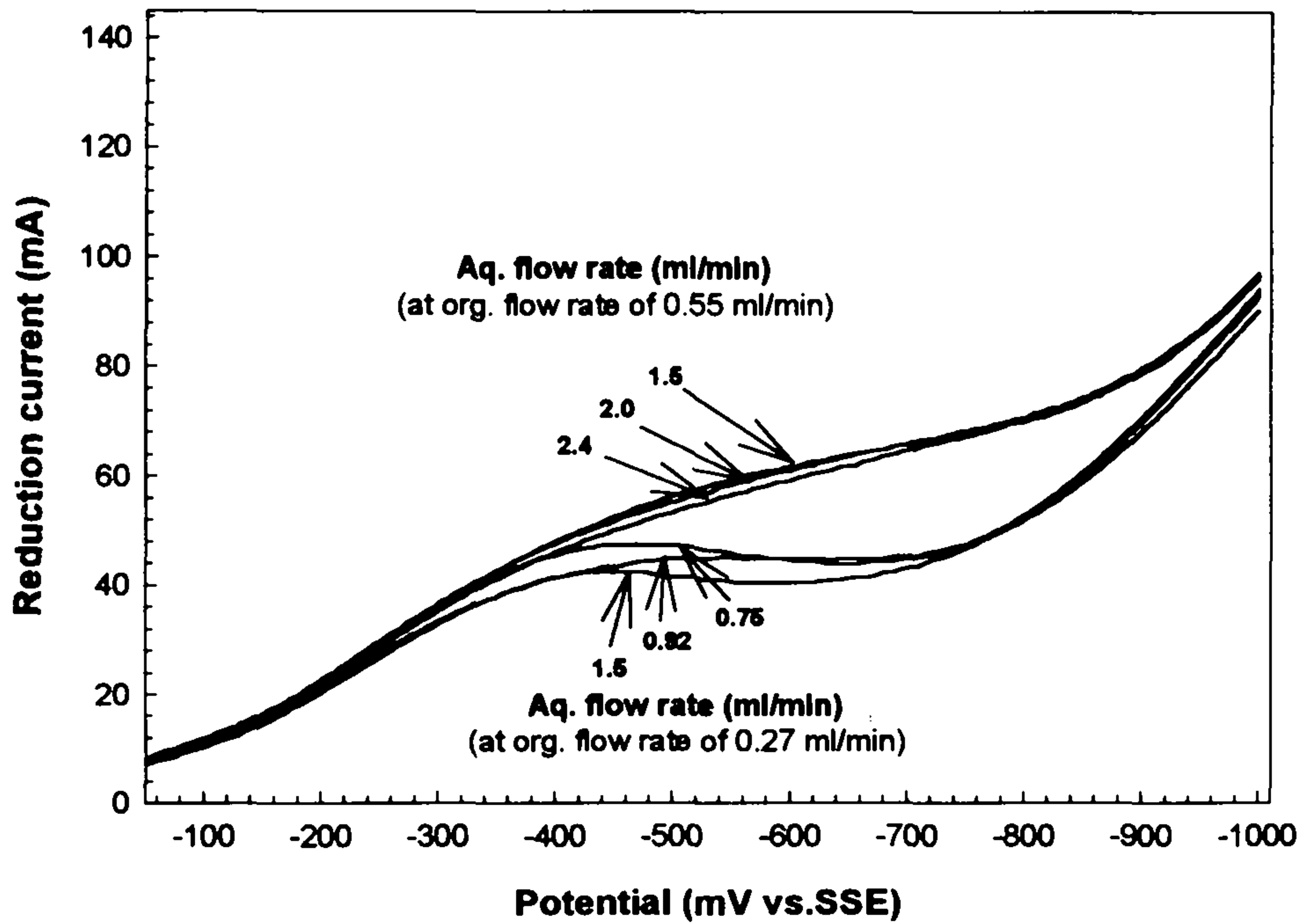


Fig.7-24 Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate.

Scan rate ; 3 mV/sec

Mixed system ; Aqueous phase : 0.75 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃
 in 30 Vol% TBP

수용상의 각 상의 두께는 변화하지 않고 유속만 변화하는 것으로 추정된다. 수용상의 유속이 증가하면 상비가 감소하여 일정한 유기상으로부터 U(VI) 이동의 경우 수용상 중의 U(VI)농도가 감소한다. 따라서 식(37)에서 보는 같이 수용상에서의 전해반응은 감소해야 하지만, 유속이 증가하여 전해반응의 증가분과 상쇄되어 전체적으로 수용상의 유속 변화에 대하여 전체 U(VI) 환원 전류의 변화는 없게 된다.

Fig.7-25에는 수용상 중의 질산농도 변화에 따른 Voltammogram의 변화가 나타나 있다. 수용상의 질산농도가 증가하면 질산에 대한 분배계수가 증가하여 유기상에 존재하는 수소이온 농도가 증가한다. 식(35)에서 보듯이 U(VI) 환원반응은 수소이온 농도에 크게 영향을 받으므로 수용상과 유기상에서의 U(VI) 환원전류는 증가한다. 그러나 기 문헌에 발표된 것처럼[40] 수소이온 농도 변화에 따른 U(VI) 환원전류의 증가는 크지 않았다. 이는 앞서 설명한 것처럼 본 연구계와 같은 혼합계에서 U(VI) 환원반응이 주로 유기상에서 일어나고 수용상에서의 질산 변화에 따른 유기상에서의 질산 농도가 크지 않기 때문으로 사료된다.

Fig.7-26에는 일정한 U(VI)의 환원전위를 공급하는 상태에서 유기상의 유속 변화 시, 출구에서 측정된 수용상 중 U(IV)의 농도 및 U(VI)와 U(IV) 합인 우라늄 전체 농도와 이때 측정되는 환원전류의 변화가 나타나 있다. 용액이 흐르는 전해장치에서 정전위 공급이 이루어지는 경우 측정되는 전류는 일정하게 나타난다. 유기상의 유속 변화 시 Fig.7-22의 결과에서와 같이 측정 환원전류가 증가하였다. 유기상의 유속 변화에 따른 출구 수용상 중의 U(IV) 농도는 다소 증가하다가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 전체 계에서 생성되는 U(IV) 중 많은 부분이 유기상에서 생성되며, 생성된 U(IV)가 수용상으로 이동할 시 유기상의 유속이 증가하면 전극표면 위의 유기상 두께, δ_{org} 가 증가하여 더 많은 확산저항이 걸리기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 수용상의 총 우라늄의 농도는 증가하다가 거의 일정해지는 것을 볼 수 있다.

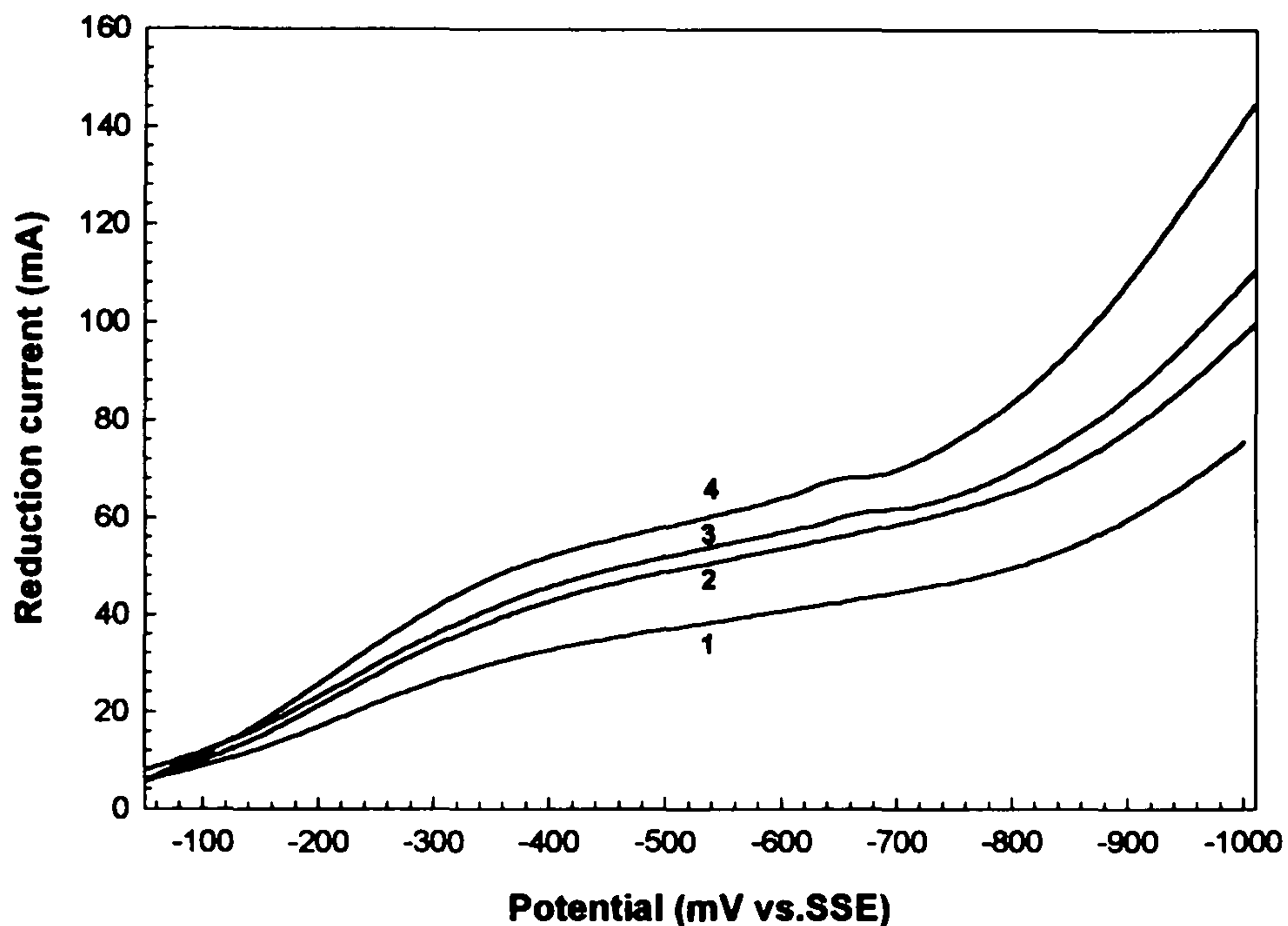


Fig.7-25 Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with nitric acid concentration of aqueous phase.

Scan rate ; 3 mV/sec

Mixed system ; Aqueous phase : x_1 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + x_2 N HNO₃
in 30 Vol% TBP

Curves 1, 2, 3, 4 ; (x_1 , x_2) : (0.5, 0.43), (1.0, 0.11),
(1.5, 0.187), (2.0, 0.278)

Flow rate ; Aqueous phase : 1.4 ml/min

Organic phase : 0.4 ml/min

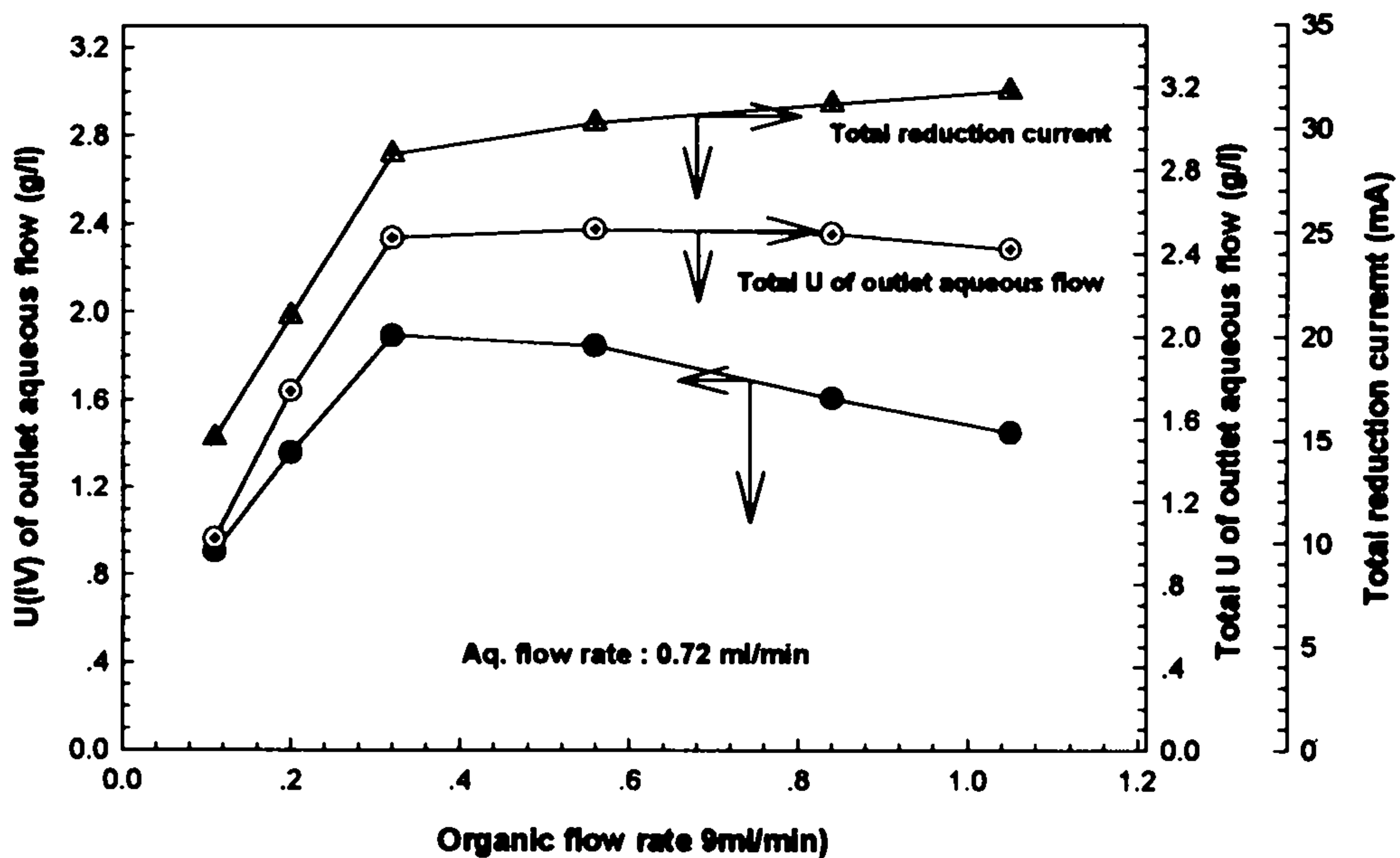


Fig.7-26 U(IV) and total U concentrations in aqueous outlet flow and total reduction current in the mixed phases at GC fiber column electrode with organic flow rate.

Applied potential ; -550 mV vs.SSE

Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO_3 + 0.1 N N_2H_5^+

Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO_3
in 30 Vol% TBP

한편 유기상의 유속이 증가하여 상비가 증가할 경우는 Fig.7-27에서 보듯이 전해반응이 없는 평형상태에서 수용상의 농도는 완만하게 증가된다. 이는 유기상에서 이동되는 U(VI)과 U(IV)의 느려지는 이동속도를 상쇄시켜 수용상의 총 우라늄 농도가 거의 일정하게 관찰된다. 또한 Fig.7-27에는 전해반응 없을 경우 SEPHIS코드[30]에 준하여 계산된 유기상으로부터 역추출될 수 있는 수용상 U(VI) 농도와 전해반응이 동반된 경우 Fig.7-26의 결과로부터 계산된 증가된 역추출율(enhanced stripping yield : $(C_{Aq.Total,U \text{ with electrolysis}} - C_{Aq.U(VI) \text{ without electrolysis}}) / C_{Aq.U(VI) \text{ without electrolysis}} \times 100$)이 나타나 있다. 전해반응이 동반되는 경우 유기상과 수용상의 U(VI)가 U(IV)으로 환원되어 수용상과 유기상의 농도 차(driving force)가 전해반응이 없는 경우보다 잘 유지되므로 우라늄 관점에서 보다 많이 역추출됨을 알 수 있다.

Fig.7-28에는 일정한 U(VI)의 환원전위를 공급하는 상태에서 수용상의 유속 변화 시, 출구에서 측정된 수용상 중의 U(IV)의 농도 및 U(VI)와 U(IV) 합인 우라늄 전체 농도 변화와 이 때 측정된 환원전류가 나타나 있다. 측정된 환원전류는 Fig.7-23 및 Fig.7-24에서와 같이 변화가 거의 없다. 출구 수용상에의 U(IV)와 총 우라늄의 농도는 수용상의 유속이 증가하여 상비가 감소되는 경우 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 수용상의 유속이 변화하는 경우 유기상의 두께가 변화하지 않고 환원전류는 거의 일정하므로 수용상으로 이동되는 우라늄의 양은 일정하나 상비가 감소하여 수용상에서 관찰되는 총 우라늄의 농도는 감소하기 때문이다.

Fig.7-29에는 전해반응 없는 경우 계산된 유기상으로부터 역추출될 수 있는 수용상 U(VI)의 농도와 전해반응이 동반된 경우, Fig.7-28의 결과로부터 계산된 역추출율이 나타나 있다. 상비가 낮은 경우에는 역추출율은 크게 증가됨을 볼 수 있다. Fig.7-26~Fig.7-29의 결과로부터 전해반응이 동반된 역추출의 경우 보다 효과적인 역추출이 가능함을 알 수 있다.

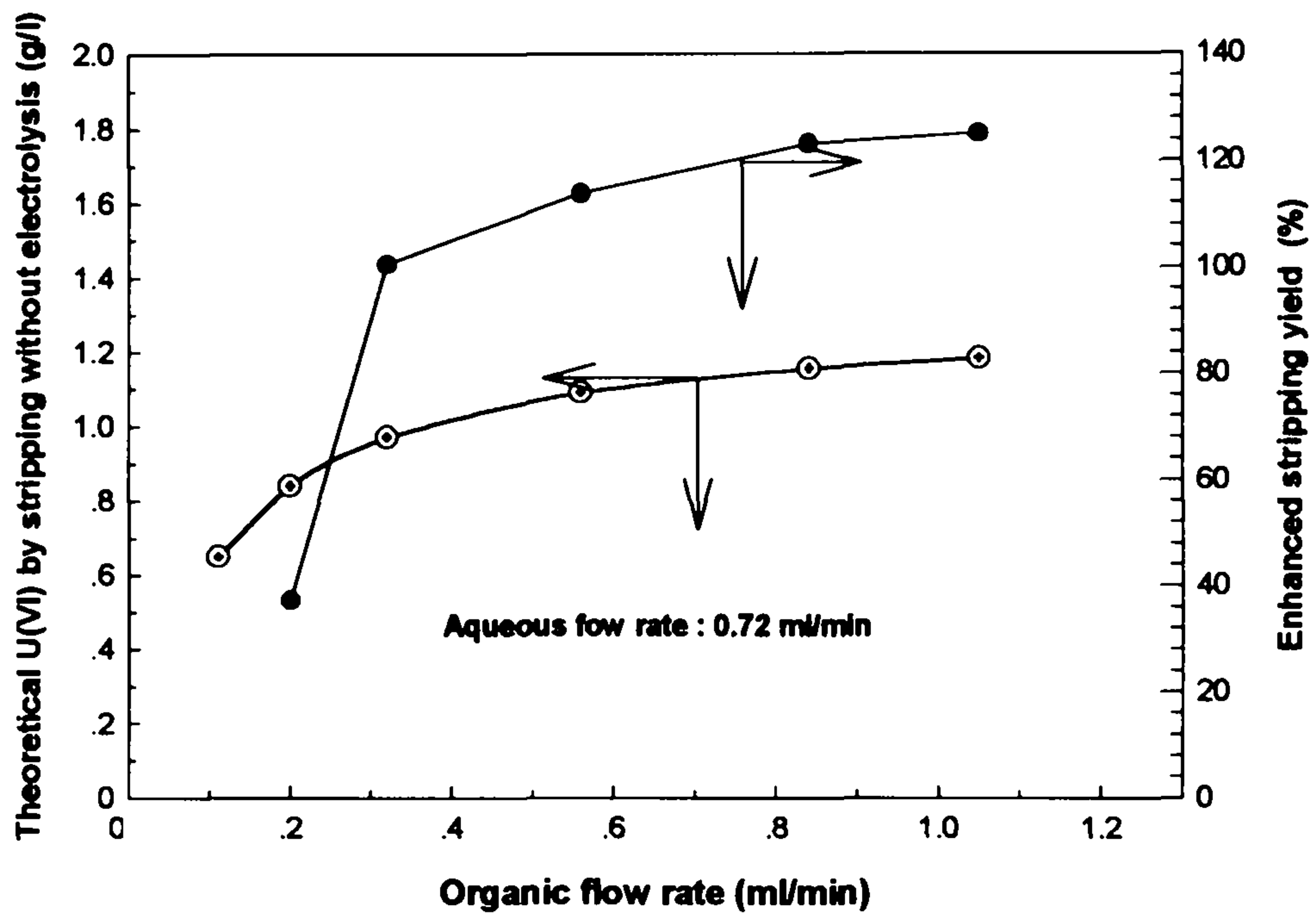


Fig.7-27 Theoretical equilibrium U(VI) concentration by stripping without electrolysis and enhanced stripping yield by electrolysis in GC fiber column with organic flow rate.

Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃
 in 30 Vol% TBP

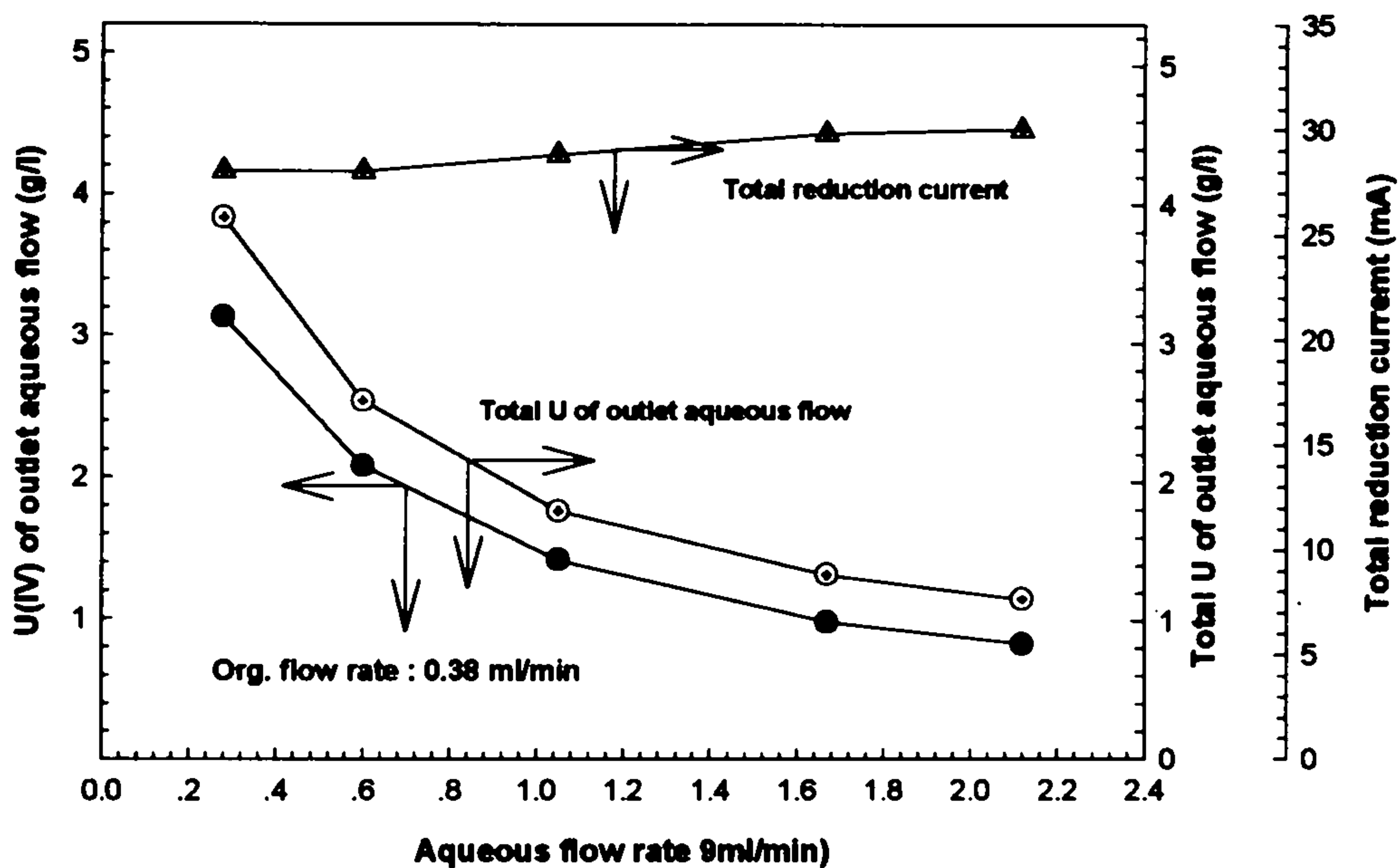


Fig.7-28 U(IV) and total U concentrations in aqueous outlet flow and total reduction current in the mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate.

Applied potential ; -550 mV vs.SSE

Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃
in 30 Vol% TBP

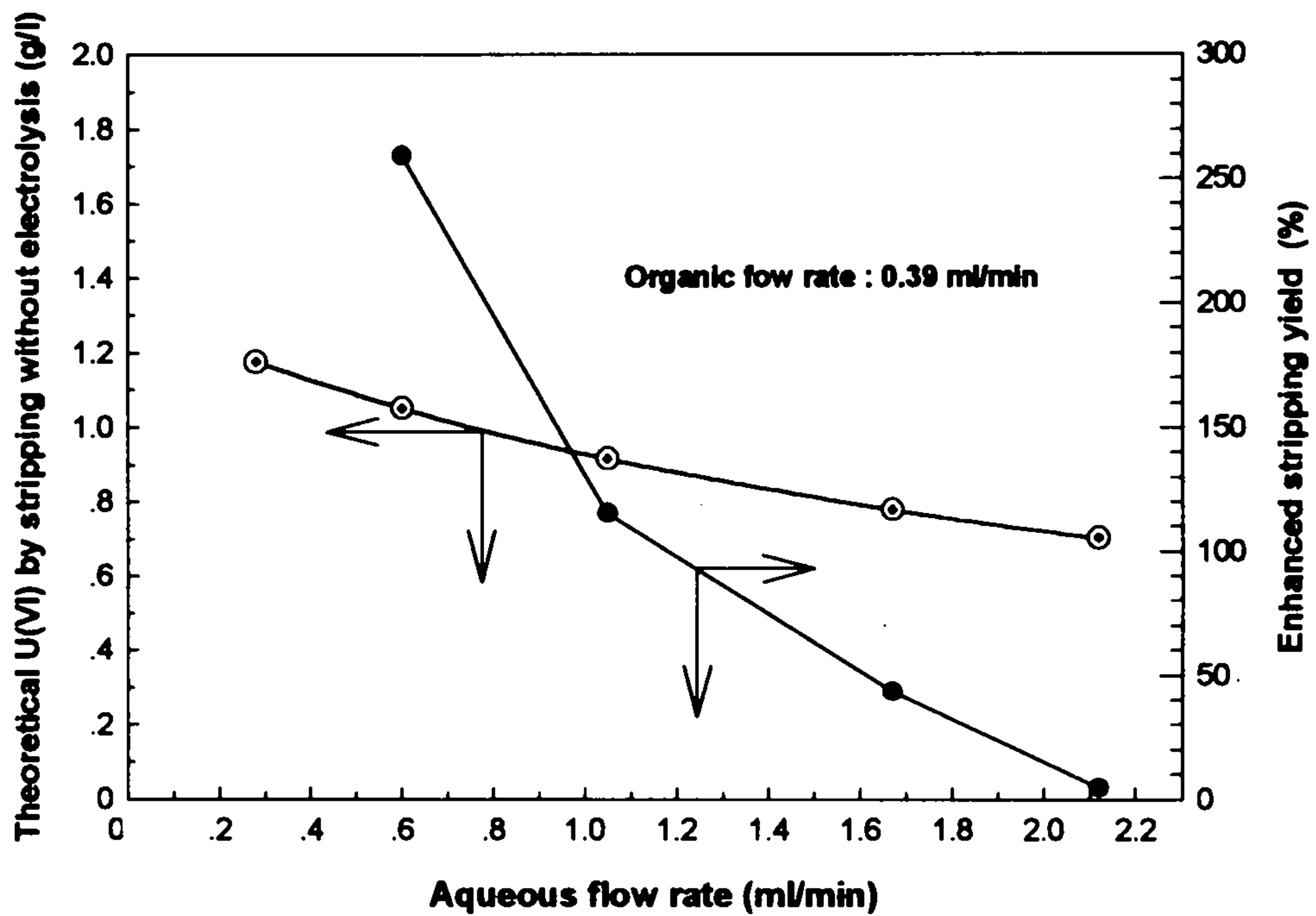


Fig.7-29 Theoretical equilibrium U(VI) concentration by stripping without electrolysis and enhanced stripping yield by electrolysis in GC fiber column with aqueous flow rate.

Applied potential ; -550 mV vs.SSE

Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃
in 30 Vol% TBP

나. 혼합상에서 전해 역추출을 이용한 상호분리 연구

지금까지는 수용/유기 혼합상에서 U(VI)의 전해 역추출에 관해 기술하였다. 이러한 전해 용매추출(또는 전해 역추출)의 기법은 다양한 핵종이 함유된 고준위 폐액으로부터 독성이 강한 핵종을 군으로 분리하여 소멸처리를 시키기 위하여 사용될 수 있다. 특히 Np 등을 군분리 첫 단계에서 U, Tc 등과 같이 분리할 수 있으면 후속 군분리 공정을 좀 더 효율적으로 운영할 수 있다. 다양한 산화가를 갖는 Np은 산화가 상태에 따라 TBP에 대하여 다른 추출능을 보이고 있어, 산화가 상태를 조절하면 다른 핵종들로부터 선택적으로 분리하거나 상호분리가 가능하다. 그러므로 Np 분리에 관한 기초 전해기술 확보차원에서 방사능을 띄고 있는 Np을 실제로 다루기 전에 U(VI)과 산화/환원 전위 차이가 크게 벌어지면서 산화가 상태에 따라 TBP에 다른 추출능을 보이는 Ce을 선정하여 수용/유기 혼합상태에서 U/Ce의 상호분리 특성을 살펴보았다. 1.0N 질산, 0.8 g/l Ce(IV)의 30 Vol.% TBP에 대한 분배계수는 약 1.33 정도이고, Ce(III)의 분배계수는 거의 0임을 실험적으로 확인하였으며, Ce(IV)/Ce(III)의 표준 산화/환원 전위는 다음과 같다.[30]

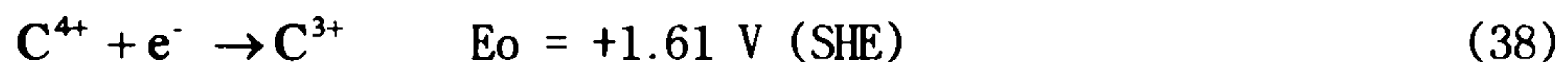


Fig.7-30에는 수용상에서의 U(VI), Ce(IV) 및 U(VI)와 Ce(IV) 혼합상태의 환원 Voltammogram이 나타나 있다. 약 +700 mV 이전의 급격한 하강 전류는 산소 발생에 의한 산화전류로 생각된다. Ce(IV)는 환원전위가 U(VI)에 비해 매우 높기 때문에 +800 mV 이후부터 분명하게 나타나고, U(VI)의 환원전류는 0 mV 전류에서 부터 나타남을 볼 수 있다. 따라서 0 mV 이전에서는 단지 Ce(IV)만이 환원됨을 알 수 있다. 또한 U(VI)과 Ce(IV)이 공존하는 경우 측정되는 총 환원전류는 이들 개별원소의 환원전류 합으로 나타남을 볼 수 있다.

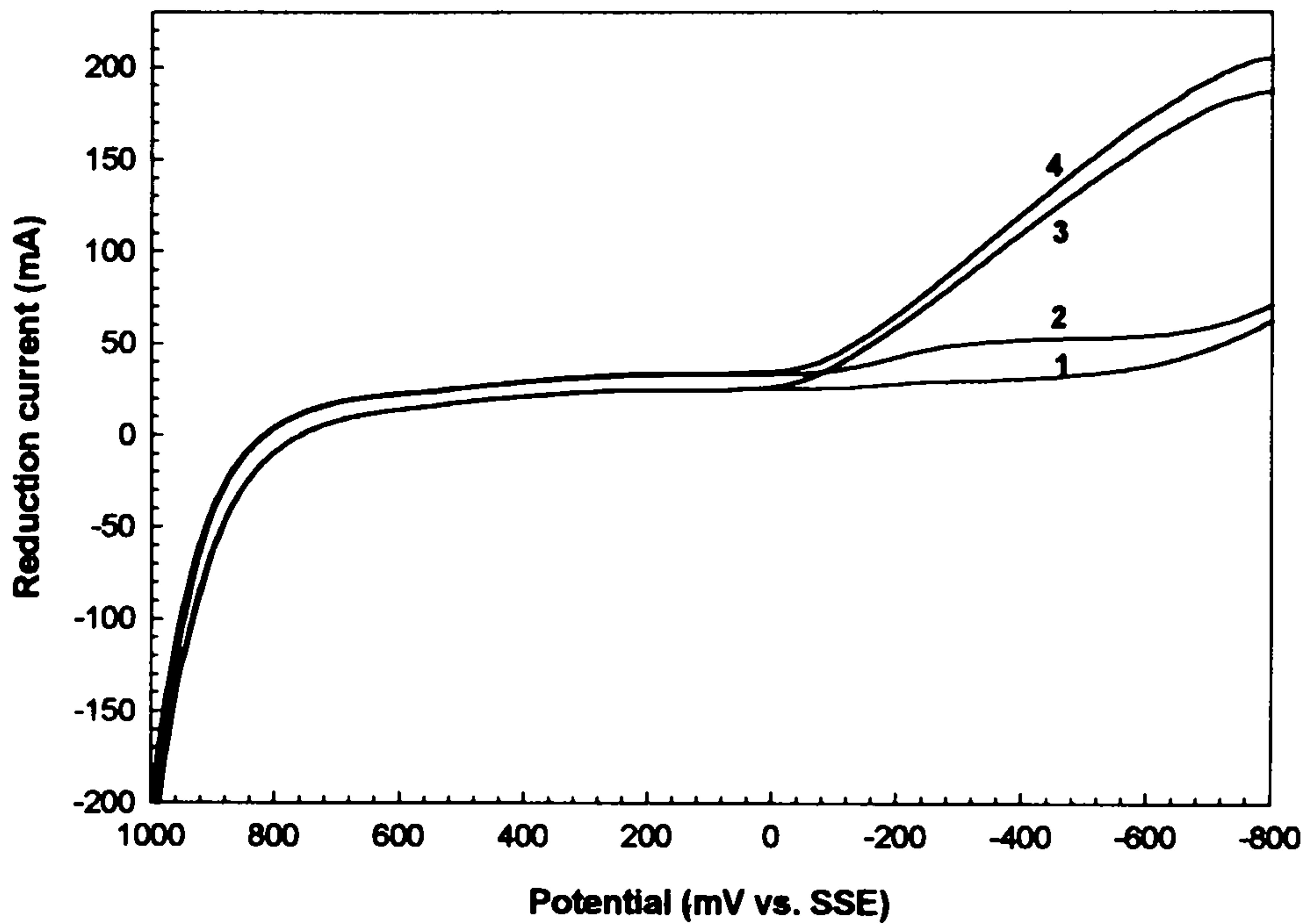


Fig.7-30 Voltammograms of U(VI) and Ce(IV)reduction in aqueous phase at GC fiber column electrode

Curve 1 ; 1.0 N HNO₃

Curve 2 ; 0.8 g/l Ce(IV) in 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

Curve 3 ; 10 g/l U(VI) in 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

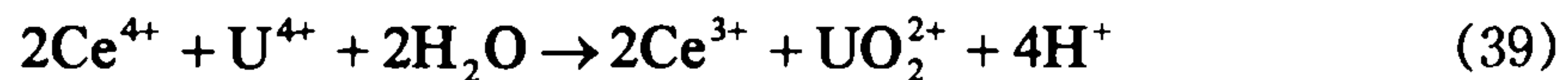
Curve 4 ; 10 g/l U(VI) + 0.8 g/l Ce(IV) in 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

All aqueous flow rate : 0.983 ml/min

All Scan rate ; 5 mV/sec

Fig.7-31은 유기/수용상 혼합상에서의 U(VI), Ce(IV) 및 U(VI)와 Ce(IV) 혼합상태의 환원 Voltammogram이 나타나 있다. Fig.7-19의 혼합상 일때 U(VI)의 환원전류가 단일 수용상에서의 환원전류 보다 낮아지는 것 처럼, 단일 수용상에서의 환원전류 값을 보이는 Fig.7-30과는 다르게 환원전류가 전체적으로 감소함을 볼 수 있다.

Fig.7-32에는 정전압 공급상태에서 유속 비가 약 2.0으로 유기상과 수용상이 주입할 시, 전해 역추출에 의한 수용상에서의 전체 U과 Ce의 농도변화와 분리계수 $((C_{Org.outlet,U}/C_{Aq.outlet,U})/(C_{Org.outlet,Ce}/C_{Aq.outlet,Ce}))$ [39]가 나타나 있다. 상비가 2.02인 것을 고려할 때 Ce은 거의 수용상으로 이동되었음을 알 수 있다. 또한 전해반응에 의해 생긴 U(IV)는 다음과 같은 매우 빠른 반응에 의해 Ce(IV)를 Ce(III)로 환원시켜 Ce(IV)의 환원을 더욱 가속되는 것으로 알려져 있다.[30]



따라서 Ce(III)은 전해반응과 U(IV)에 의해 생성된다. 반면에 공급전위가 증가할수록 U(VI)의 환원이 증가하여 수용상 중에는 더 많은 U(IV)이 역추출 되어 총 우라늄 양은 증가한다. 반면에 Ce의 경우는 Fig.7-30과 Fig.7-31에서 보듯이 -50mV 이전부터 일정한 환원 한계전류를 보이고, 유기상에 존재하는 U과 Ce의 양론비가 약 20:1 정도로 우라늄이 커, 비록 Fig.7-32 공급전위 영역에서는 생성되는 U(IV)에 의해 미반응 Ce(IV)를 충분하게 환원시킬 수 있어 실험영역 범위에서 출구 수용상의 총 Ce의 양은 일정하게 나타난다. U/Ce의 분리계수 값은 공급전위의 값이 음 방향으로 진행됨에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 일련의 결과로부터 U/Ce 상호분리를 증진시키기 위해서는 U이 최소한으로 환원되기 위한 전위의 공급과, 수용상에서 Ce의 농도를 높이기 위해 유기상/수용상의 상비가 증가된 상태에서 유기상으로부터 Ce이 충분히 역추출이 되도록 전해조 내에서 각 상의 체류시간을 증가시키는 것이 필요함을 알 수 있다.

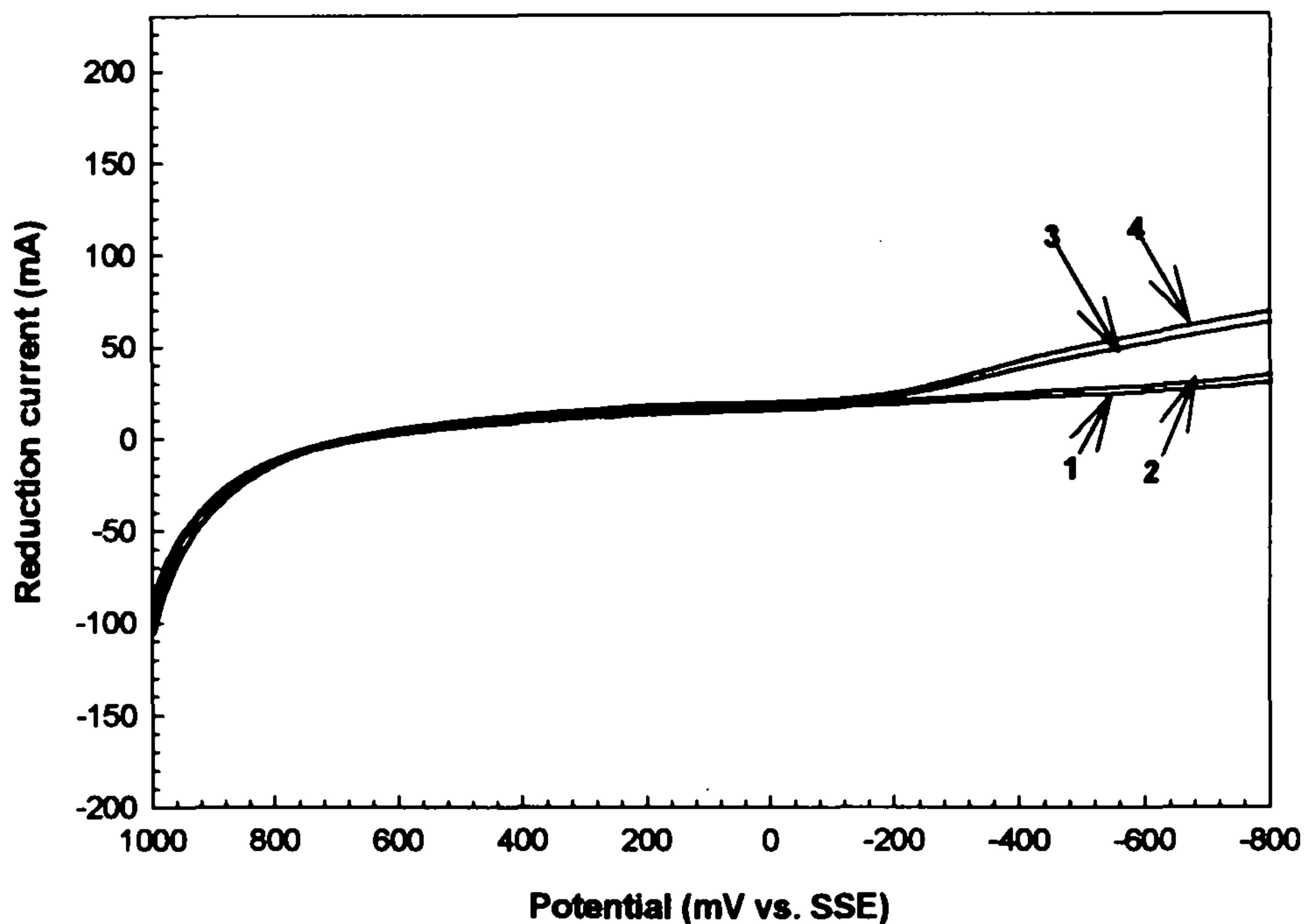


Fig.7-31 Voltammograms of U(VI) and Ce(IV)reduction in mixed phases at GC fiber column electrode

Curve 1 ; Organic phase : 0.11 N HNO₃ in 30 Vol % TBP

Curve 2 ; Organic phase : 0.548 g/l Ce(IV) + 0.11 N HNO₃
in 30 Vol % TBP

Curve 3 ; Organic phase : 8.45 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃
in 30 Vol % TBP

Curve 4 ; Organic phase : 0.548 g/l Ce(IV) + 8.45 g/l U(VI) +
0.11 N HNO₃ in 30 Vol % TBP

All aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺

Flow rate ; All aqueous phase : 0.78 ml/min

All organic phase : 0.86 ml/min

All Scan rate ; 5 mV/sec

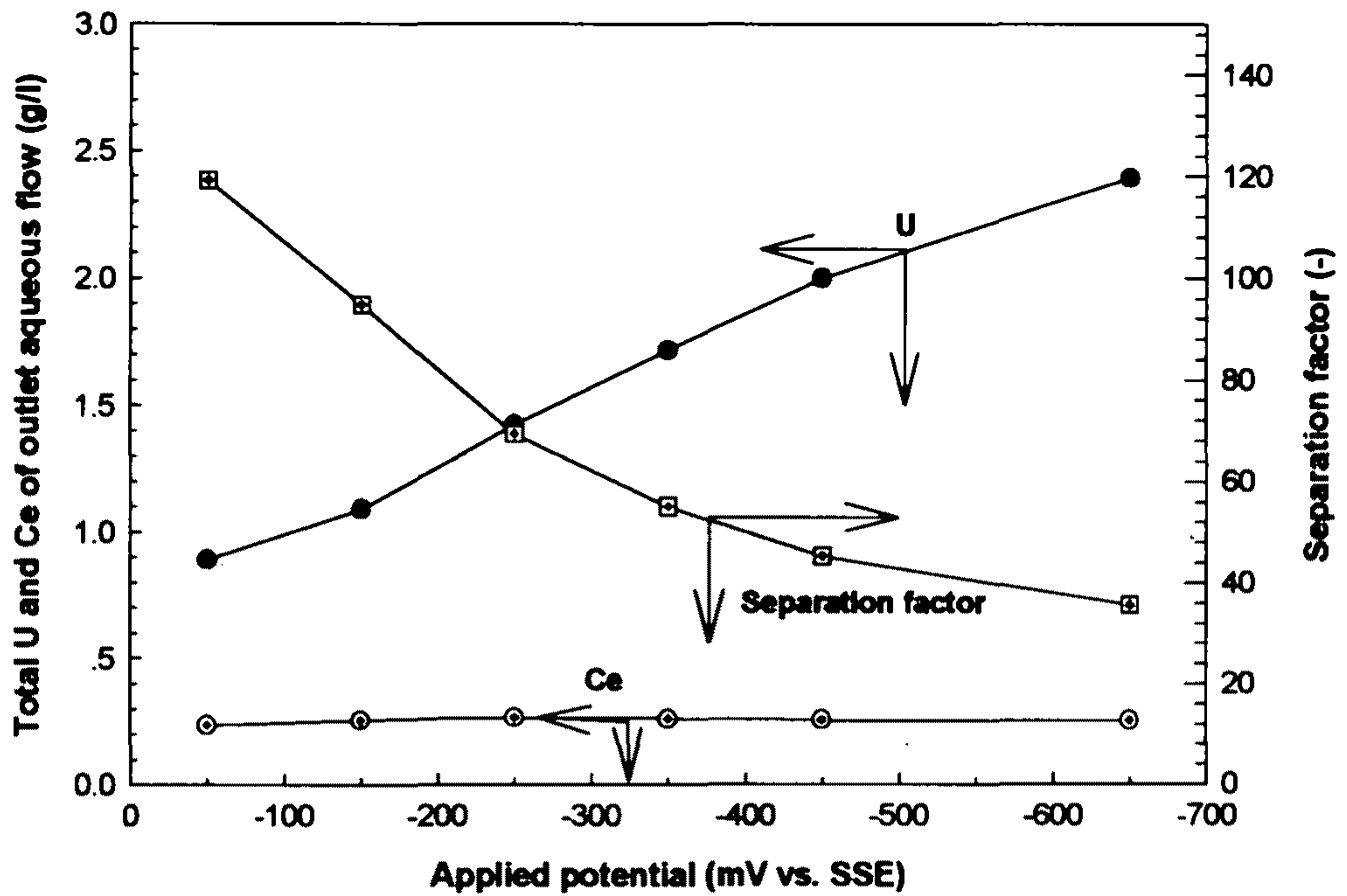


Fig.7-32 Total U and Ce concentration of outlet aqueous flow, and separation factor with applied potential.

Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO_3 + 0.1 N N_2H_5^+
 Organic phase : 0.548 g/l Ce(IV) + 8.45 g/l U(VI) +
 0.11 N HNO_3 in 30 Vol % TBP

Flow rate ; All aqueous phase : 0.93 ml/min
 All organic phase : 0.46 ml/min

제 5 절 결 언

1. 수용상과 유기상을 고밀집 섬유 다발체 내에 동시에 주입시켜 최소한의 공간에서 충분히 넓은 물질전달 면적을 유지하도록 고안된 정적 액-액 접촉기의 안정성과 재현성은 좋았다.
2. 같은 상비 조건에서 본 연구장치의 추출 성능은 회분식 추출장치의 성능과 동일하였다.
3. 초기 수용액 농도에 대한 추출율을 증가시키기 위해서는 수용상에 대한 유기상의 유속 증가가 필요하고, 상비 조건이 같을 때 회분식 추출에서 보이는 추출율을 유지하기 위해서는 수용액이 일정한 체류 시간을 유지해야 함을 알 수 있었고, 우라늄-TBP계에서 이 시간은 약 1.9분임을 알 수 있었다.
4. 본 연구 장치는 여러 물질의 분리용 뿐만 아니라 용매추출 속도론 해석에도 적용할 수 있음을 보였다.
5. 본 섬유체 액-액 접촉기는 섬유체 고밀도로 한 방향으로 삽입되어 있는 특성 때문에 축방향 분산이 없는 이상계의 플러그 흐름 모델로 완벽하게 묘사될 수 있었다.
6. 모델식에 적용된 물질전달 계수와 섬유체 추출기의 축방향 단위길이당 물질전달 면적의 곱인, $k_a\sigma$ 항은 섬유체 추출기가 갖는 고유 특성값으로 사용될 수 있으며, 그 값은 약 $0.0327 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다.
7. GC fiber column 전극 전해장치 내에서 금속이온의 역추출이 일어날 경우 수용상에서 보다 주로 유기상에서 전해반응이 일어남을 확인할 수 있었다.
8. GC fiber column 전극 전해장치 내에서 유기상의 유속이 증가하는 경우 유기상 내의 금속이온의 확산 저항에 의해 수용상으로의 역추출은 증가하다 일정하게 되었다.

9. GC fiber column 전극 전해장치 내에서 수용상의 유속 변화는 총 금속 이온의 환원전류에는 영향을 주지 않았다.
10. GC fiber column 전극 전해장치 내에서 유기상에 함유된 U, Ce의 상호분리를 위해서는 U이 최소한으로 환원되기 위한 전위의 공급과, 수용상의 Ce의 농도를 높이기 위해서는 유기상/수용상의 상비를 증가된 상태에서 유기상으로부터 Ce이 충분히 역추출되도록 전해조 내의 체류 시간 증가가 필요함을 알 수 있었다

참고 문헌

1. Z. Yoshida, E. Tachikawa, Nuclear Engineering, 38, 48(1992)
2. A.M. Couper, D. Pletcher, F. C. Walsh, Chem. Rev., 90, 837(1990)
3. K.W. Kim, E.H. Lee, Y.J. Shin, J.H. Yoo, H.S. Park, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 7(2), 228(1996)
4. K.W. Kim, E.H. Lee, Y.J. Shin, J.H. Yoo, H.S. Park, J. Electrochem. Soc., 143(9), 2717(1996)
5. T. C. Lo, Malcolm H. Baird, Carl Hanson, "Handbook of Solvent Extraction", John Wiley & Sons, N.Y. (1983)
6. L. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin, "Principles and Practices of Solvent Extraction", Marcel Dekker. Inc., N.Y. (1992)
7. A.S. Kertes, Y. Marcus. "Solvent Extraction Research", Wiley-Interscience (1969)
8. M. Bénédict, T.H. Pigford, H.W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering", Second Ed., McGraw-Hill Book Co., (1981)
9. J. B. Scuffham, Chem. Eng., July, 328(1981)
10. T. Borrekk et al. Chem. Eng. Sci. 29(5), 1315(1974)
11. J. Ingham, and A. Mügli, "Proceedings of the International Sol. Ext. Conference 1974", Vol.2, Society of Chemical Industry, London, 1299(1974)
12. S Weiss, R. Würfel, Chem. Technik, 27, 442(1975)
13. J. Rydberg, Acta Chem. Scand., 23, 647(1969)
14. J.O. Lilijenzin, J. Stary, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1357(1970)
15. G. Sege, F.W. Woodfield, Chem. Eng. Progr., 50 (8), 396(1954)
16. R.L. Bell and A.L. Badd, I& EC Pro. Des. Devel., 8, 392(1969)
17. I. Kmosawa, Ingham, Chem. Eng. Sci., 33, 541(1978)

18. J.S. Eckert, Hydrocarbon process, 55(3), 117(1976)
19. S.J. Chen, A.R. MacDonald, Chem. Eng., 80(7), 105(1973)
20. W.W. Schulz, J. D.Navratil, A.E.Talbot, "Science and Technology of TBP", Vol.I, Vol.III, CRC Press Inc., Florida (1984)
21. K.W. Kim, E.H. Lee, Y.J. Shin, J.H. Yoo, H.S. Park, 공업화학, 7, 743(1996)
22. K.W. Kim, E.H. Lee, J.H. Yoo, "The fourth Japan-Korea Symposium on Separation Technology", p.323 (1996)
23. D.J.Pickett, "Electrochemical Reactor Design" Elsevier Sci. Publishing Co., (1979)
24. K.W. Kim, J.H. Yoo, H.S. Park, H.Aoyagi, Z. Yoshida, J.D.Kim, J. of Korean Nuclear Society, 27, 216(1995)
25. A.H.P. Skelland, "Diffusional Mass Transfer", John Wiley & Sons Inc. (1974)
26. I.F.McConvey, A.N.Haines, Chem. Eng. Res. Des. 67, 14(1989)
27. K Gonda, T.Matsuda, "Application of electro-reduction to PUREX process", PNCT report, PNCT-841-80-65 (1980)
28. R.S.Ondrejcin, "Physical properties of uranium process solutions", USAEC report, DP-653 (1961)
29. L.L. Burger, USAEC report, HW-62087 (1959)
30. S.B.Watson, R.H.Rainey, "Modification of the SEPHIS computer code for calculating the PUREX solvent extraction system", ORNL-TM-5123 (1975).
31. M.Benedit, T.H.Pigford, "Nuclear Chemical Engineering", Second Ed., McGraw-Hill Book Co. (1981)
32. C.F.Mignone, Chem, Eng. Sci., 45(6),1583(1990)
33. N.L.Carr, Y.T.Shah, I&EC. Pro. Des., 18(3), 484(1979)

34. H. Feess, H. Wendt, *Chemie Ingenieur, Technik*, 53(10), 808(1981)
35. G. Petrich, U. Galla, H. Goldacker, H. Schmieder, *Chem. Eng. Sci.*, 41(4), 981(1986)
36. S. Kihara, and H. Aoyagi, *Bunseki kagaku*, 40, 309 (1991)
37. J. H. He, Q. X. Zang, *ACS Symp. Ser. 117, Actinide Separation*, 317(1986)
38. F. Faumgartner, H. Schmieder, *Radiochim Acta*, 25, 191(1978)
39. R. E. Treybal, "Mass Transfer Operation", McGraw-Hill Kogakusa Ltd., 2nd Ed. (1980)
40. K. W. Kim, J. D. Kim, H. Aoyagi and Z. Yoshida, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 31(4), 329(1994)

여 백

제 8 장 광화학에 의한 장수명 핵종의 정제 기술 개발

제 1 절 서 언

고준위 방사성 액체폐기물을 탈질한 후 DEHPA(di-2-ethylhexyl phosphoric acid)에 의한 용매추출로 MA(minor actinide)를 선택적으로 추출할 수 있는 공정은 Fig.8-1과 같이 알려져 있다[1]. Fig.8-1을 보면 탈질된 고준위 액체폐기물은 n-dodecane으로 희석된 DEHPA로 추출하여 MA와 RE(rare earth)를 선택적으로 추출해 낸 다음, 다시 lactic acid로 희석된 DTPA(di ethylene triamine pentaacetic acid)로 MA를 선택적으로 역추출해 낸다. 그러나 이러한 과정에서 대부분의 RE 원소는 DTPA에 의해 99% 이상의 분리도를 지니지만 Eu만은 고준위 액체폐기물내 함유된 량의 3-7% 정도(조건에 따라 함유량 변화)가 최종 질산 매질 속에 함유되어 있다. 이 양은 절대 수치로 보아 MA와 무게 비로 1:1정도에 해당된다. 이 정도의 양은 결국 열중성자 및 기존 고속 증식로에서 중성자의 소모율을 증가시켜 궁극적으로 MA의 소멸율을 낮추게 할 수 있다. 따라서 MA의 정제가 보다 더 요구되고 있고, 이에 대한 연구가 계속 진행되고 있다. 그러므로 본 연구는 DEHPA공정을 통해 정제된 MA를 보다 더 정제 시키는데 목적을 두고있으며, 이를 위해 광화학 기술을 용매추출 과정에 적용시켜 선택적으로 Eu를 제거하는 기술을 개발하고자 한다.

원자력산업에 광화학 기술의 응용 사례는 50년대 우라늄의 광 산화/환원에 관한 포괄적인 연구[2]가 시작된 이래, 70년대에 재처리 시설에서의 U 및 Pu의 분리 연구에 광화학 기술이 매우 심도있게 연구된 바 있고 [3,4,5], 90년대에 접어들어 재처리 후 발생하는 고준위 액체폐기물 내 Np의 회수를 위해 일본을 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다[6,7]. 특히 2-3년 전부터는 고준위 액체폐기물 내 장수명 핵종인 Am과 Cm을 RE 원소로부터 분리하려는 노력이 시도되고 있다[8]. 한편 RE 원소들의 광화

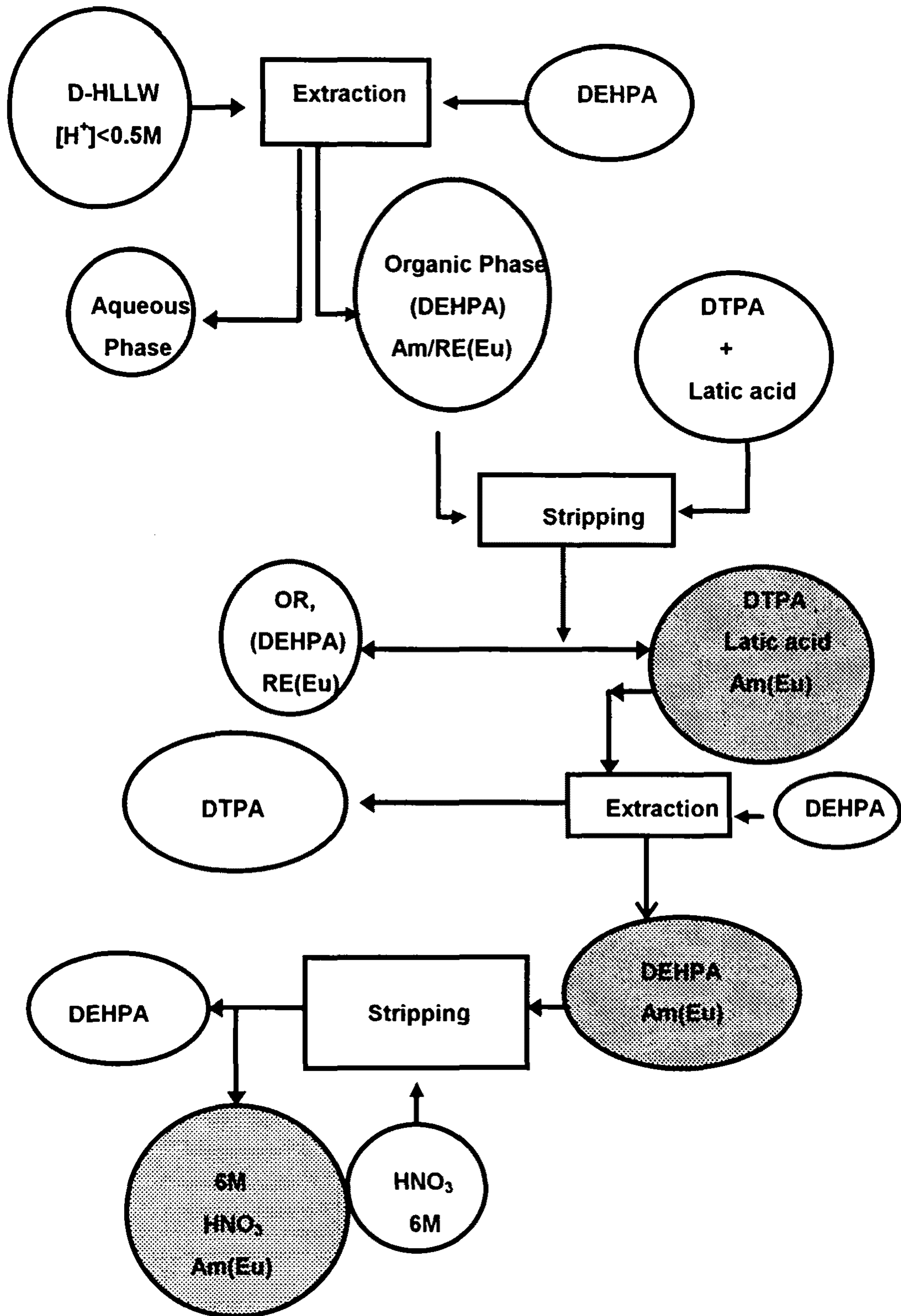


Fig. 8-1 Further Purification of Minor Actinide by Photochemistry

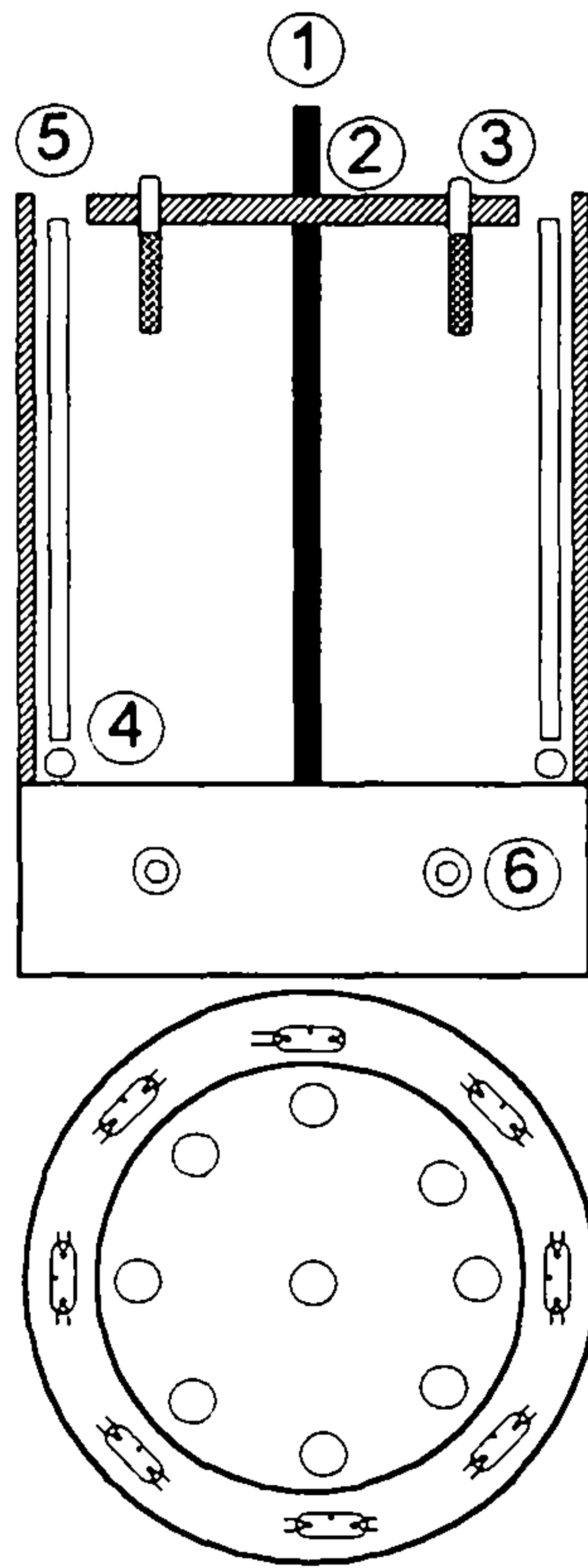
학에 의한 산화/환원 연구도 70년대부터[9] 현재까지[10] 꾸준히 연구되어 왔는데, RE 원소 중 Eu이 광에 매우 민감하여 환원이 잘 일어나는 것으로 알려져 있고, 이에 따라 RE 원소를 포함하는 광석으로부터 Eu을 선택적으로 제거하는 데 광화학이 많이 적용되어 왔다[11,12,13].

본 연구의 궁극적 목표는 MA인 Am 및 Cm을 RE로부터 특히, Eu로부터 분리하는 데 그 목표가 있는 바, 이전 연구 결과들 중 Eu의 선택적 환원결과를 본 연구에 적용시켜 MA의 정제에 기여하고자 한다. Fig.8-1을 보면 Eu을 선택적으로 제거할 수 있는 상태로서 세 군데로 압축할 수 있다. 수용상인 DTPA 상, 유기상인 DEHPA 상 및 수용상인 질산 5M 매질 상으로, 각각의 상은 RE가 대부분이 제거되고 Eu만이 약간량 존재한다. 이 3상 중에 DTPA 상을 제외한 두 상에 대해 실험하고 광조사 결과가 토의되었다.

제 2 절 실험

1. 시약 및 실험장치

Eu은 nitrate($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$)와 sulfate($\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$) 형태로 사용되었다. Eu의 환원을 위해 환원제로 isopropyl alcohol이 사용되었고, Eu의 침전을 위해 침전제로 sulfate계 무기염들(H_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)이 사용되었다. 유기용매로서는 dodecane에 희석된 30% DEHPA가 사용되었다. 그리고 Eu 환원의 효율성 증진을 위해 과산화수소가 사용되었다. Eu의 환원에 사용된 장비는 Rayonet Model RPR-208으로 2537Å의 파장을 내는 수은 램프로 구성되어 있고 출력은 120W이다. 실험 장치는 Fig.8-2와 같이 수은 램프가 원통형 반응기의 가장자리에 위치해 있고, 빛의 방향은 반응기 가장자리에서 중앙으로 향하게 되어 있다. 반응물이 채워지는 시료 튜브의 재질은 석영(quartz)이며 크기는 15ml로서 그림에서 보는 바와 같이 아크릴 수평 지지대에 8개의 시료 튜브가 가능한 한 램프 가까이 설치되어 동시에 실험이 가능하게 하였다. 광환원에 사용된 시료량은 매 실험 당



- 1) Vertical supporter
- 2) Horizontal acryl supporter
- 3) Sample tube
- 4) Aeration port
- 5) Hg-Lamp
- 6) Power generator

Fig.8-2 Schematic diagram of photoreactor

10ml 가 사용되었다. 광조사에 따른 광환원 정도를 측정키 위해 광조사를 일단 중단한 다음, 분석에 필요한 시료를 채취하고 난 후, 다시 광조사 시켰다.

2. 실험방법

가. 질산 5M 매질에서 광조사

질산 5M 매질에서 환원제인 isopropyl alcohol 를 첨가하여 먼저 용액의 안정상태가 확인된 후, 그 결과로부터 환원제 및 침전제의 농도가 결정되었다. 실험 시료는 Eu 를 함유하는 모액(stock solution(0.1M Eu))으로부터 일정액을 채취하고, isopropyl alcohol 일정액, 그리고 침전제로 sulfate 염 및 질산 등을 채취하여 매 실험 10ml 를 만들어 사용하였다. 질산 수용액의 광조사 결과는 크게 3 부분으로 구성되어 있다. 우선 Eu 의 광환원에 질산이 미치는 영향과 과산화수소의 존재에 따른 Eu 의 광환원이 실험되었으며, 질산이 미치는 영향에서는 질산 매질에서의 Eu 환원속도 및 반응율이 그리고 질산이 배제된 수용액에서 Eu 시약이 nitrate 염인지 sulfate 염인지에 따른 Eu 의 환원반응이 매우 포괄적으로 조사되었다. 모든 실험은 상온에서 하였다.

나. DEHPA 용액에서 Eu^{+3} 의 광환원 반응

DEHPA 에서 Eu 의 광환원 반응을 위해 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 만 함유하고 있고 산도를 0.2M 이하로 유지시킨 수용액을 제조한 다음 dodecane 으로 희석한 DEHPA 와 혼합하고 다시 손으로 흔들어 혼합시켜 수용액상에 존재하는 Eu 를 유기상인 DEHPA 로 추출시켜, 이것을 광반응의 시료로 사용하였다. 이때 사용된 Eu 의 농도는 0.1M 이고 상비는 1:1로 하였다. Stock 된 Eu-solvent (Eu 를 함유한 DEHPA)에 환원제인 isopropyl alcohol 를 첨가하면 수용상의 wax 형의 3상이 형성되기 때문에 Eu-solvent 의 농도를 낮추어야 한다. 따라서 실험에서는 모액을 DEHPA-dodecane 으로 5 배 희석시켰다. 유기상에 추출된 Eu 함유 DEHPA 를 광반응시키기 위해 시료량은 모두 10ml 를

사용하였고, 시료 상층부에 Eu-solvent 가 있고 하부에 수용액 층으로 되어 있다. Eu-solvent 가 함유된 유기층에서 Eu^{+3} 이 Eu^{+2} 로 환원되어 Eu^{+2} 가 유기층으로부터 계면까지 확산되어 계면에서 Eu^{+2} 이온의 침전물을 형성시키고 다시 침전물은 성장과 동시에 수용액 층 바닥으로 침강시키는 과정을 거치도록 구성하였다. 실험은 크게 4 부분으로 나누어 먼저 Eu-solvent 에서 환원제인 isopropyl alcohol 첨가 유무에 따른 침전 거동 그리고 수용액 층에서 침전제의 첨가 유무에 따른 침전 거동 그리고 유기층과 수용액 층의 혼합 유무에 따른 침전 거동을 조사하였다.

3. 분석

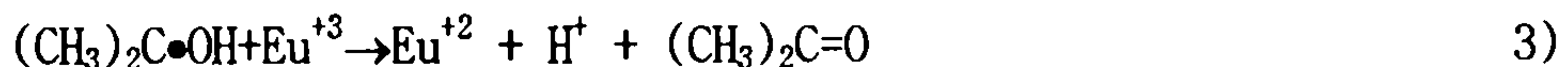
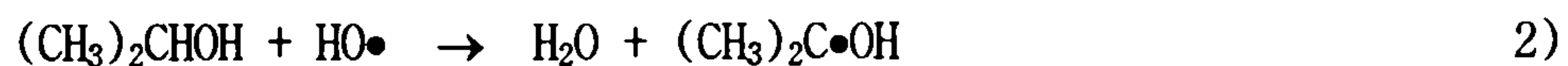
Eu 의 농도는 ICP 로, 과산화수소 농도는 reflectometry(Reflectoquant, Merck)로 측정되었다. 그리고 질산농도는 NaOH 중화적정으로, 용액 내 isopropyl alcohol 농도는 COD(Hach 4000, USA)로 측정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 수용상에서 Eu 의 광 분리

가. 질산 수용액의 환원제 첨가에 따른 안정화

수용액에서 Eu 의 광침전 분리기구는 다음과 같이 알려지고 있다[9].



그러므로 일반적으로 사용되는 환원제인 isopropyl alcohol 은 $\text{HO}\bullet$ 에 의해 라디칼이 되고, 다시 isopropyl alcohol radical 은 Eu^{+3} 를 Eu^{+2} 로 환원시키면서 아세톤으로 전환된다. 이렇게 얻어진 Eu^{+2} 는 침전제로 사용되

는 sulfate 이온과 결합하여 용해도가 매우 낮은 EuSO_4 로 침전된다.

본 연구는 5M 질산용액에서 수행되는 바, 환원제로 사용되는 isopropyl alcohol의 안정성을 조사하였으며, 결과는 Fig.8-3과 같다. 5M 질산 수용액에 isopropyl alcohol을 첨가함에 따라 NO_x 가 발생하면서 용액 중의 질산농도는 점차적으로 감소해 간다. 다시말해 환원제로 사용되는 isopropyl alcohol이 탈질제 역할을 하는 것으로 판명되었다. Fig.8-3를 보면 isopropyl alcohol 첨가량이 증가될 수록 탈질에 의해 질산농도가 점차적으로 감소하지만, 반면에 용액 중에 isopropyl alcohol 농도는 증가하게 된다. 그러므로 Fig.8-3은 질산-isopropyl alcohol계의 평행농도를 의미하며, 두 곡선이 교차되는 지점이 가장 안정된 용액 상태인 것으로 판단할 수 있다. 이 지점은 질산의 경우 약 1M, isopropyl alcohol은 200-300g/l로서 농도로 표현하면 약 1M에 해당한다.

나. $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액의 UV Spectrum

Fig.8-4는 여러 용매에 용해되어 있는 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 의 UV spectrum을 보여주고 있다. $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 가 질산과 황산(침전제), 그리고 isopropyl alcohol(환원제) 혼합용액에 녹아있을 경우 빛의 흡광도가 가장 높았다. 앞 실험을 토대로 하여 질산과 isopropyl alcohol의 농도는 각각 1M이며, 황산은 0.05M로서 Eu의 침전에 필요한 양 보다 과잉 사용되었다. Eu를 함유하고 있는 용매의 종류에 관계없이 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 는 260nm에서 최대 흡광도를 보여 준다.

Fig.8-5는 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 sulfuric acid의 UV spectrums을 보여 주고 있다. 그림을 보면 황산 자체는 매우 낮은 흡광도를 보이는 반면 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 는 300nm에서 흡광도가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 그러므로 시료 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 동시에 만족시킬 수 있는 즉, 빛의 wavelength는 254nm가 가장 최적인 것으로 판단된다. 따라서 254nm를 방출하는 수은 램프를 본 실험에서 사용하였다.

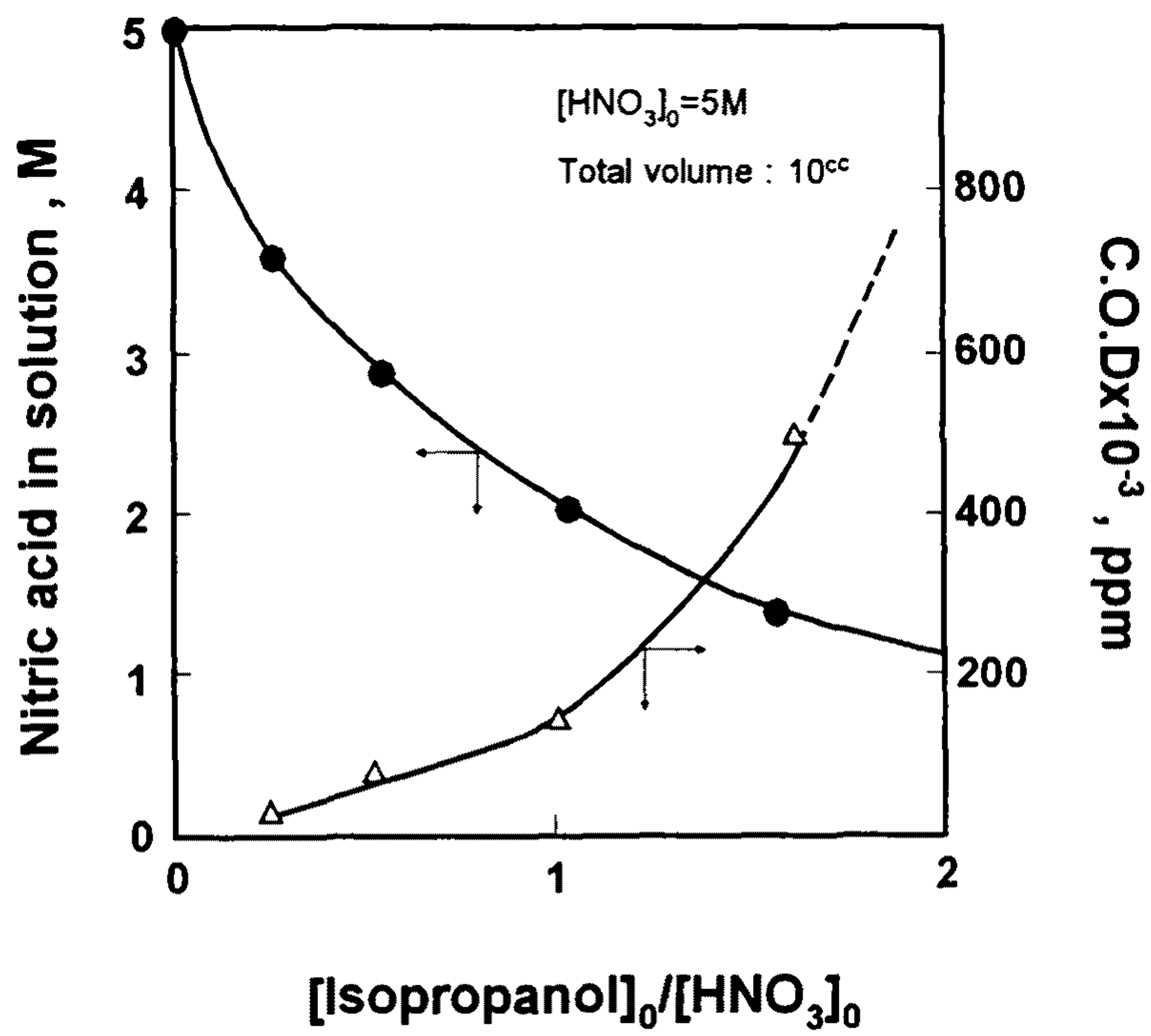


Fig.8-3 Effect of the molar ratio of isopropanol to HNO_3 on denitration of Eu-containing nitric acid solution

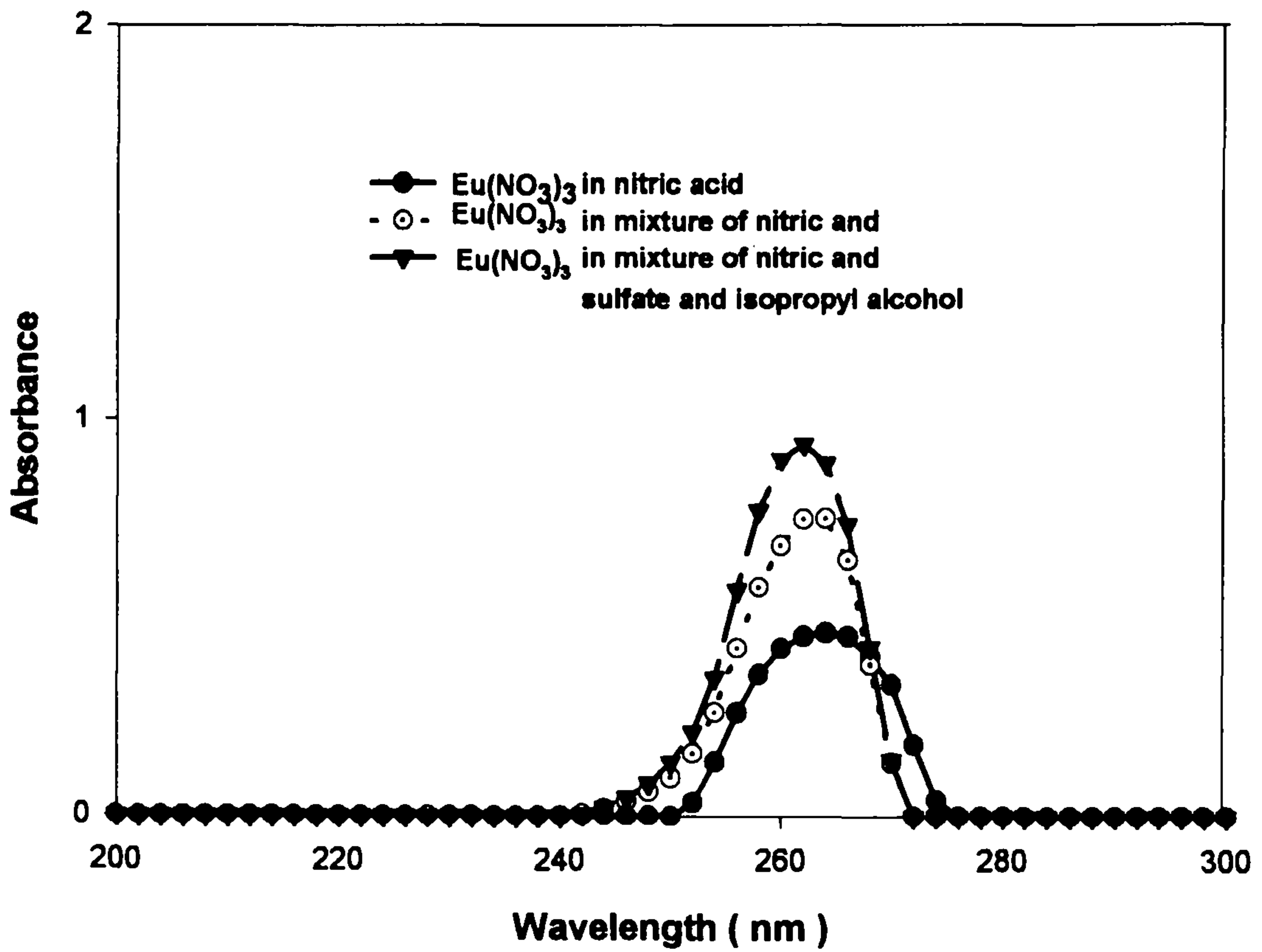


Fig. 8-4 UV Spectrums of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ with various aqueous mediums

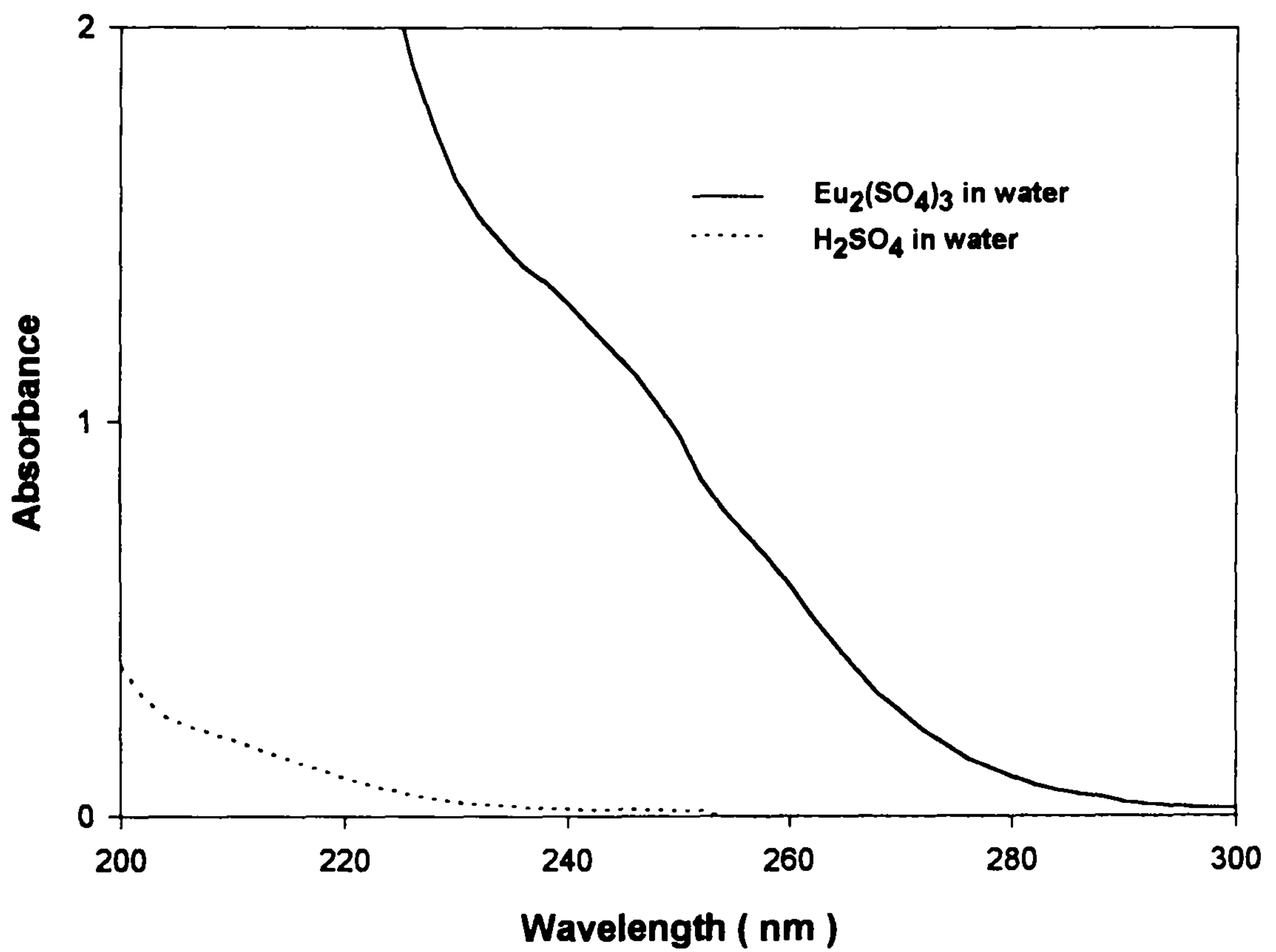


Fig. 8-5 UV Spectrum of Eu₂(SO₄)₃ and H₂SO₄ in water

다. Eu^{+3} 의 광 환원

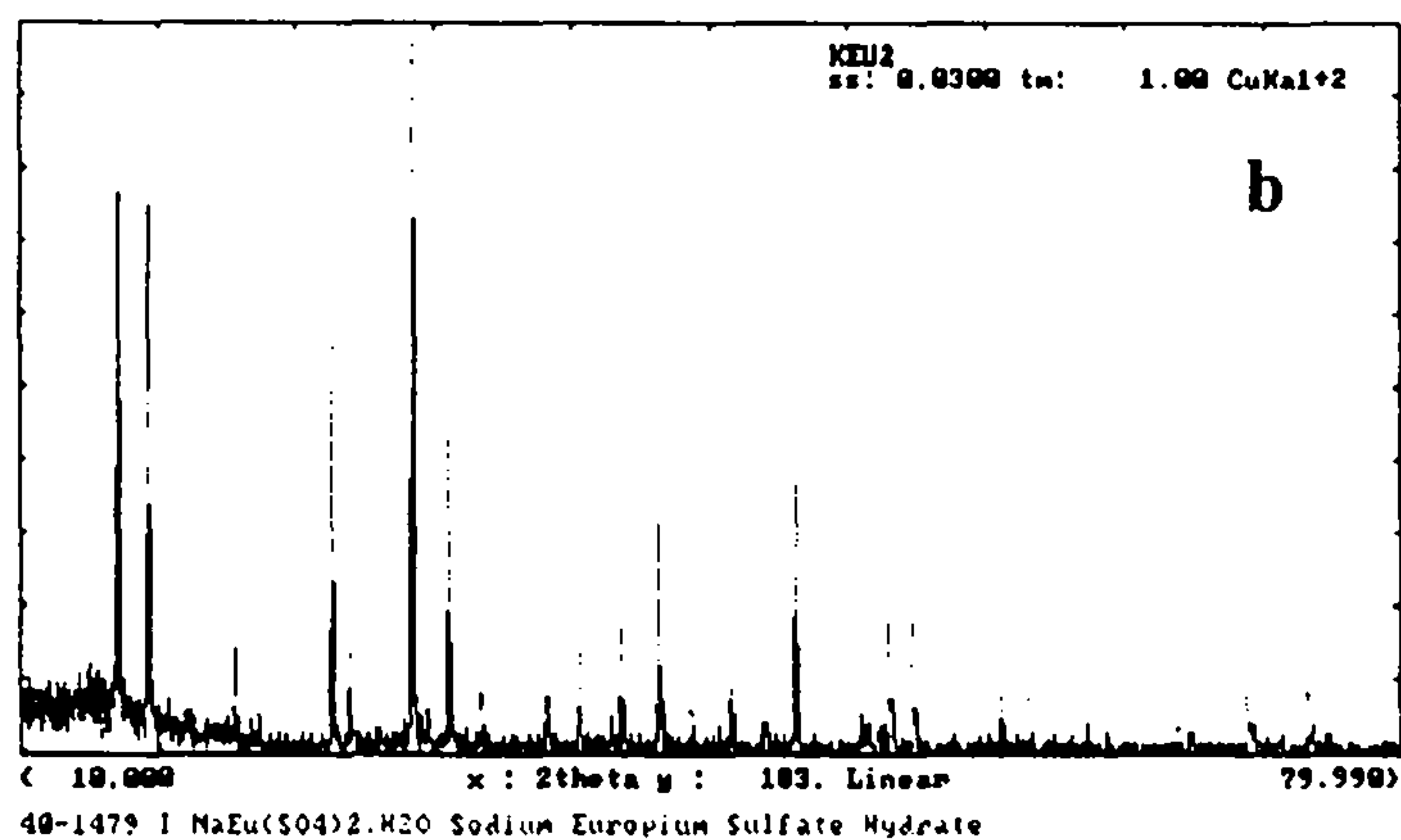
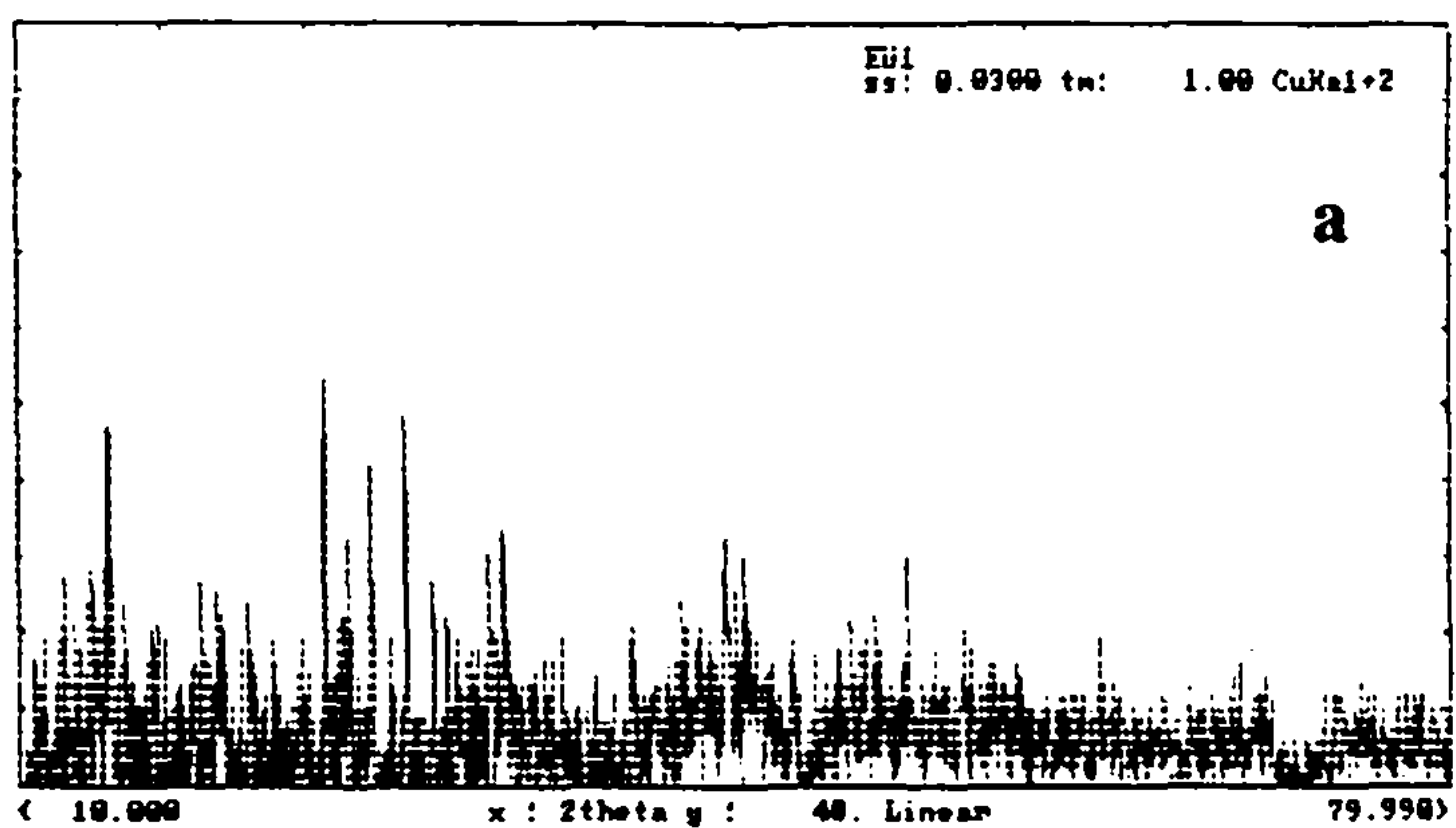
질산농도 1M 및 isopropyl alcohol 1M 하에서 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 농도를 0.02M 로 하여 Table 8-1 과 같은 조건으로 실험이 수행되었다. Table 8-1 을 보면 침전제로 황산이 사용되었을 때가 침전이 가장 빨리 일어남을 알 수 있다. 그러나 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 침전제로 사용되었을 시는 침전이 일어나질 않았다

Table 8-1 Photo-reductive precipitation of Eu with sulfate sources in the 1M nitric acid solution.

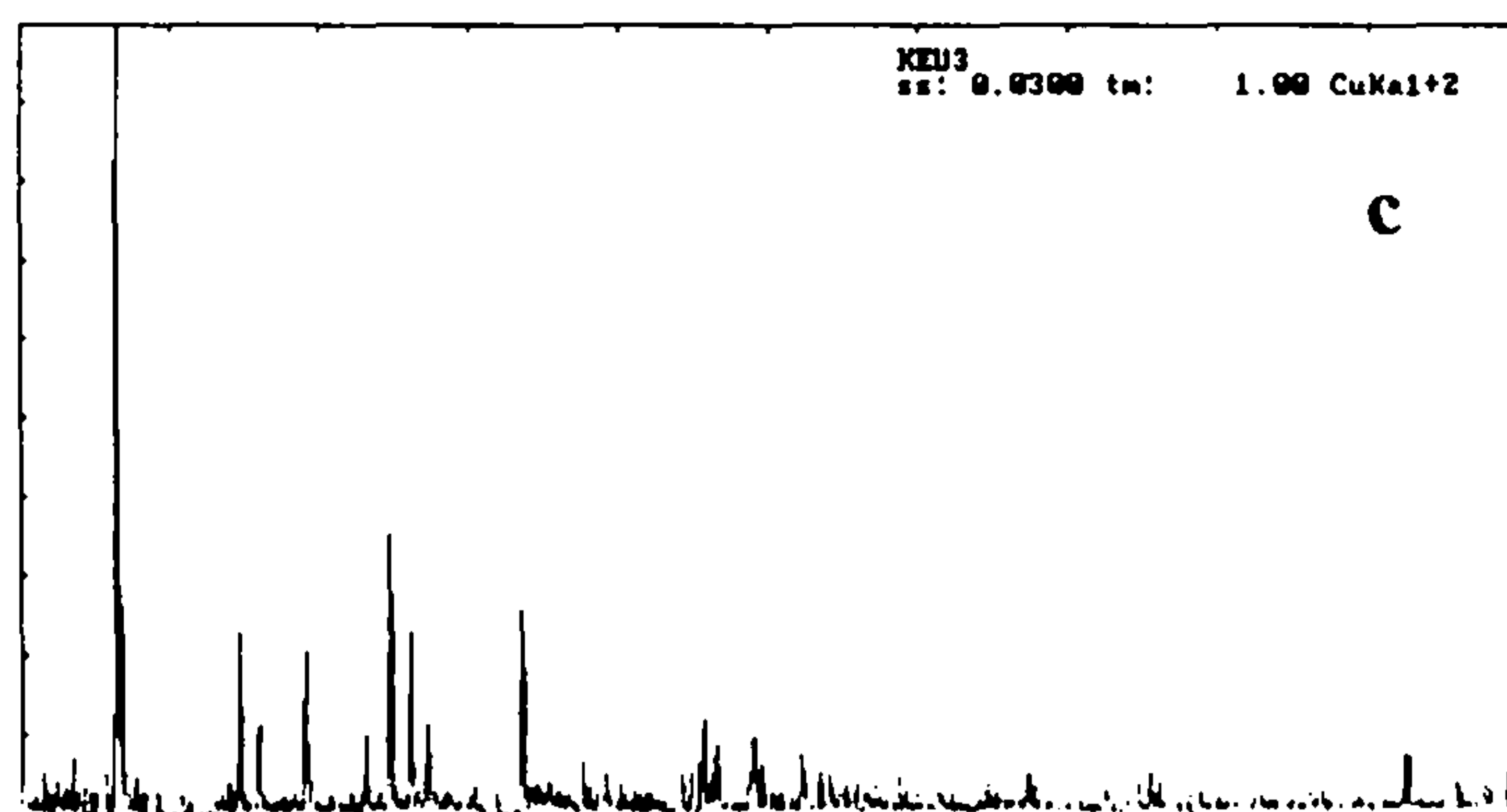
Sample No.	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ M	Isopropanol ml	SO_4^{-2} , M (Source)	Precipitation hr
1	0.02	2	0.1 (H_2SO_4)	5
2	0.02	2	0.1 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	-
3	0.02	2	0.1 (Na_2SO_4)	10
4	0.02	2	0.1 (K_2SO_4)	35

Fig.8-6 은 각 조건에서 제조된 침전물의 X-ray 회절 결과이다. 침전제로 Na_2SO_4 를 사용한 경우 침전물의 결과는 $\text{NaEu}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ 로 확인되었다. 이것은 Eu 이 환원되지 않고 어떤 경로를 거치는지 몰라도 3가인 상태에서 Na 와 공침전되는 것으로 판단된다. 그러나 침전물이 생성된 H_2SO_4 나 K_2SO_4 의 경우 JCPDS 카드 상에서는 어떤 물질인지 전혀 확인할 수 없었다. 현재의 결과로 보아 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 EuSO_4 가 혼합된 것으로 판단된다.

Table 8-2 를 보면 Table 8-1 과 같은 실험 조건으로 질산이 첨가되지 않은 경우로서 침전제로 Na_2SO_4 와 K_2SO_4 이 첨가되었을 때 UV 조사 전에 침전이 미리 발생하였다. 이것은 아마도 질산이 첨가되지 않은 관계로 용해도가 낮아진 결과로 해석될 수 있다. 실험 결과를 보면 침전제로 황산이 사용되었을 경우 침전 시작시간이 2시간으로 앞서 질산 매질에서 보다 침전 시작시간이 대폭 줄어들었다. 또한 침전제로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용한 경우 역시



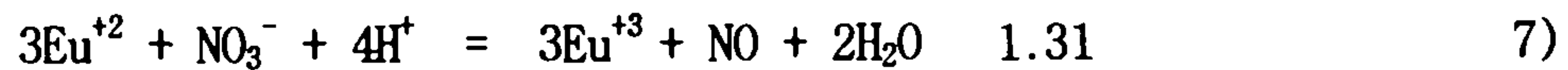
?help Zoom Match File Clear Back. Null X a2 Peaks Smoo. Comp. Mfile -> M



20

Fig.8-6 X-ray diffraction patterns of Eu-containing precipitates obtained by using various precipitation agents (H_2SO_4 (a), Na_2SO_4 (b), K_2SO_4 (c)) at 1M nitric acid

앞서와는 달리 침전이 발생하였다. 이것은 아마도 광조사되는 동안 Eu^{+2} 가 질산 매질에서 Eu^{+3} 로 산화 반응이 일어나는 것으로 다음과 같이 추정할 수 있다.



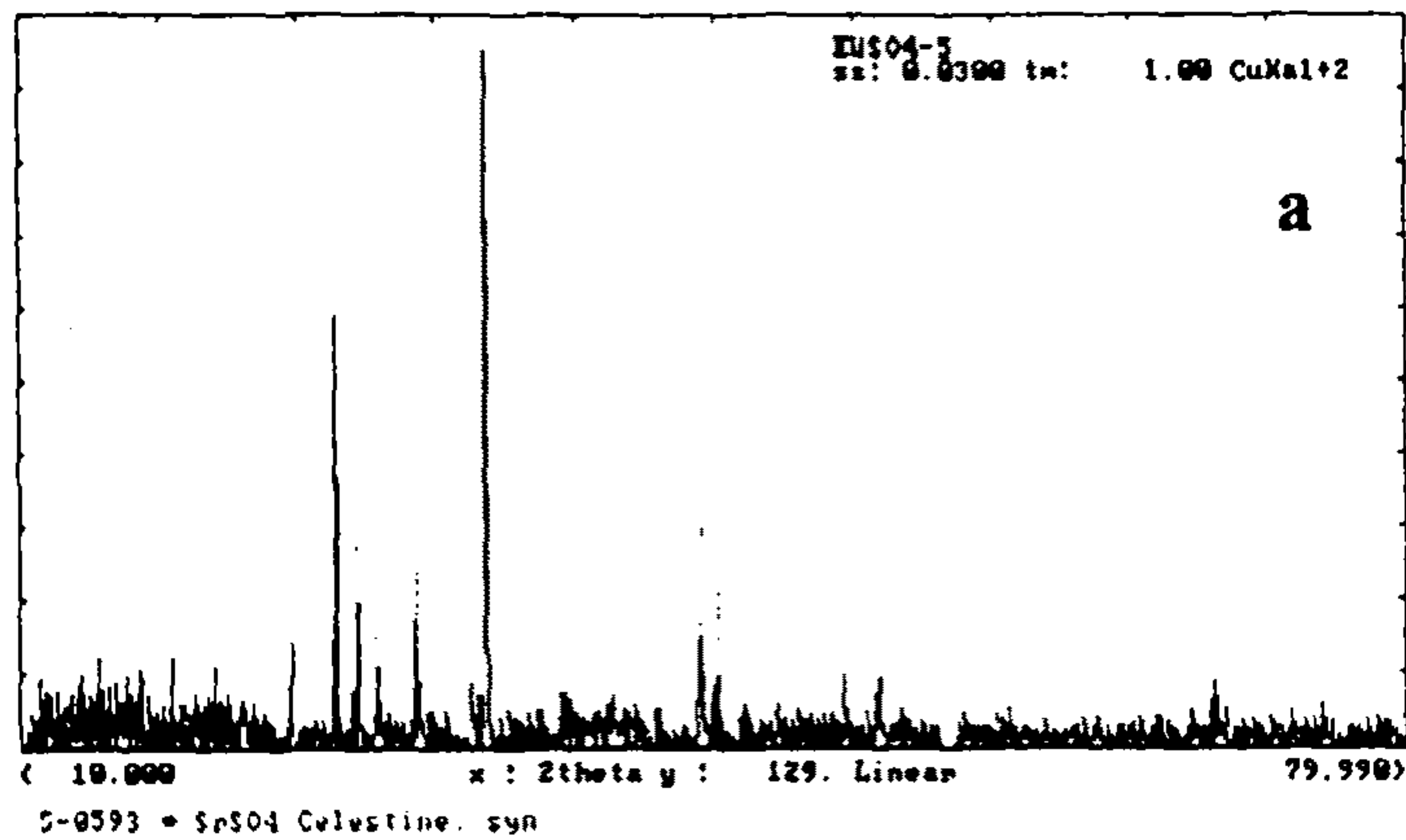
그러므로 질산이 첨가되지 않은 경우 Eu의 산화 속도가 늦어지는 것으로 해석할 수 있다.

Table 8-2 Photo-reductive precipitation of Eu with sulfate sources in the aqueous solution without nitric acid.

Sample No.	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ M	Isopropanol ml	SO_4^{-2} , M (Source)	Precipitation Hr
5	0.02	2	0.1 (H_2SO_4)	2
6	0.02	2	0.1 (Na_2SO_4)	#
7	0.02	2	0.1 (K_2SO_4)	#
8	0.02	2	0.1 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	3

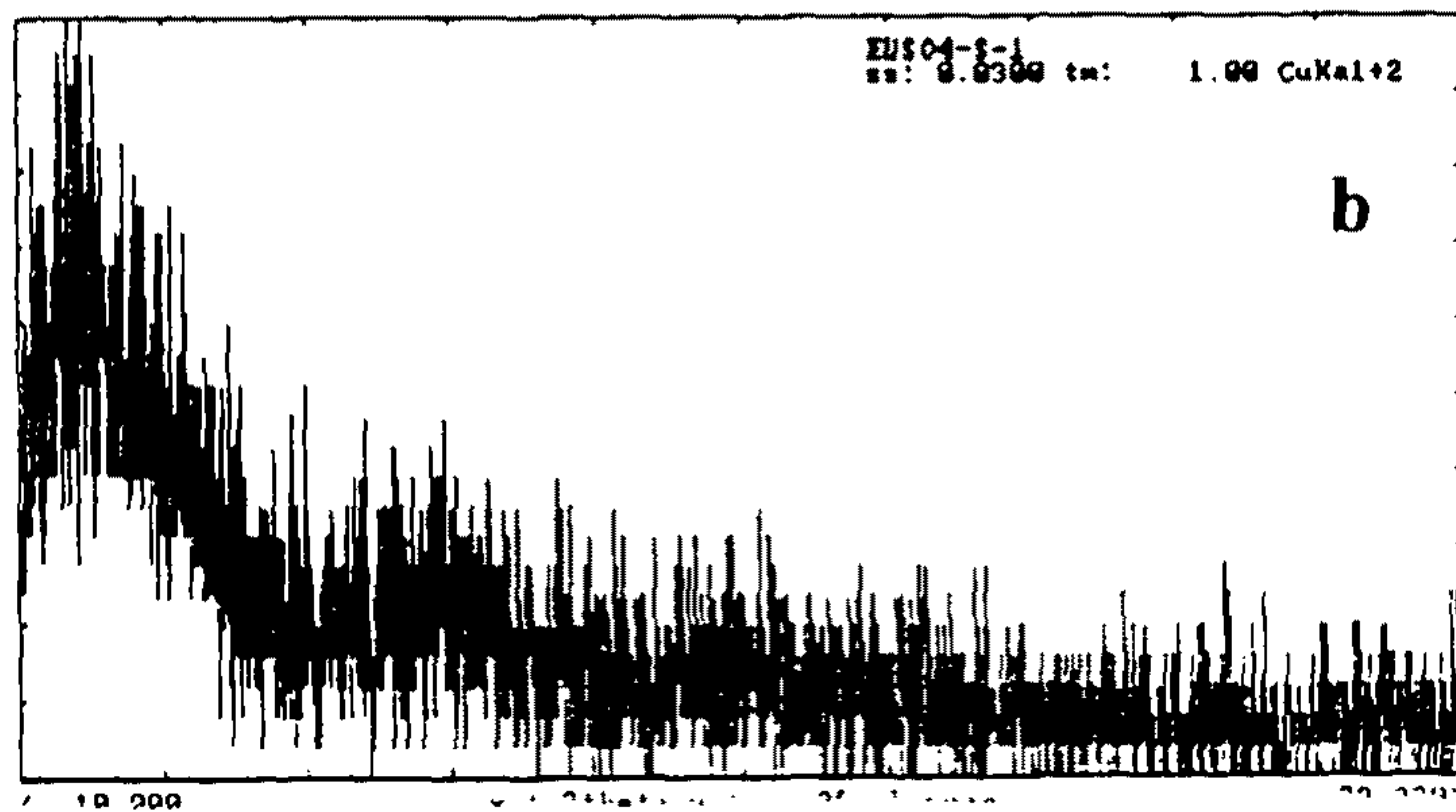
indicates that precipitation take place before irradiation.

한편 이렇게 얻어진 침전물들의 X-ray 분석 결과는 Fig.8-7과 같다. 침전제로 H_2SO_4 을 사용한 경우 분명히 앞서 질산매질에서 보던 형태와는 전혀 다른 결정구조를 나타내고 있다. 그러나 현존하는 X-ray file(JCPDS)에 등록된 EuSO_4 는 단 하나의 자료(21-885)만이 제시되고 있을 뿐이다. 따라서 본 시료가 Eu^{+2} 의 sulfate 화합물이라고 가정할 경우 Eu^{+2} 는 알카리토 금속의 화학적 거동을 보이기 때문에 Eu^{+2} 와 이온반경(1.27Å)이 유사한 알카리토금속 원소로서 Sr^{+2} 의 sulfate 화합물인 SrSO_4 (5-593)와 X-ray file



- 3rd

?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> M



20

Fig. 8-7 X-ray diffraction patterns of Eu-containing precipitate obtained by using H_2SO_4 (a) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b) as precipitation agent in the solution without HNO_3

을 비교한 결과, 본 실험에서 얻어진 시료 5 번의 X-ray diffraction data 가 SrSO_4 와 완전히 일치함을 알 수 있었다. 현재의 결과로부터 시료 5 번의 결정구조는 $\text{SrSO}_4(5-593)$ 과 완전히 일치할 것으로 판단된다. SrSO_4 는 orthorhombic 구조로서 space group 이 $D_{2h}^{16}-P_{NMA}$ 로 밝혀져 있다. 시료 8 번은 침전제로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용한 결과인 데 Fig.8-7에서 알 수 있듯이 X-ray pattern 은 무정형으로 나타났다.

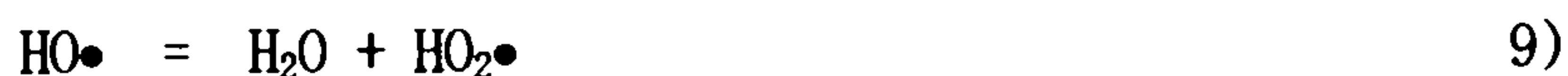
또한 nitrate 가 Eu 이온의 산화에 주는 영향을 보다 분명하게 조사하기 위하여 Eu nitrate 염 대신에 nitrate 가 완전히 배제된 Eu sulfate ($\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$)가 사용되었다. 실험 조건 및 결과는 Table 8-3 과 같다.

Table 8-3 Photo-reductive precipitation of europium for various precipitating agents.

Sample No.	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, M	Isopropanol ml	Precipitating agent	Precipitation, hr
9	0.02	2	H_2O	0.3
10	0.02	2	0.1M H_2SO_4	0.2
11	0.02	2	0.1M $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M } \text{H}_2\text{O}_2)$	2

실험 9 는 Eu^{+3} 이 Eu^{+2} 로 환원될 경우 $\text{Eu}(\text{OH})_2$ 로 침전시키기 위하여 침전제로 H_2O 만을 사용하였고, 실험 10 의 경우는 nitrate 가 완전히 배제된 상태에서 즉, 침전제로 황산을 사용하여 EuSO_4 로의 침전거동을 관찰하였으며, 실험 11 의 경우는 실험 10 에 과산화수소를 첨가하여 과산화수소가 EuSO_4 에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 9 과 10 은 15 분 내에 침전이 생성되기 시작한 반면, 실험 11 의 경우 UV 조사 2 시간이 경과하고서야 침전이 생성되었다. 실험 10 의 결과로부터 Eu 침전 시 nitrate 를 완전히 배제된 경우에는 예측되었던 대로 광조사에 의해 생성된 Eu^{+2} 는 산화되지 않고 EuSO_4 로 침전됨을 알 수 있다.

실험 9의 경우 침전 생성은 일찍 발생하나 시간이 경과되더라도 침전 생성율이 낮아 침전물의 X-ray 분석이 어려웠다. 반면에 실험 10의 경우는 앞서 분석된 결과와 같이 EuSO_4 로 확인되었다. 이와는 별도로 과산화수소가 첨가되었을 경우 상당히 늦게 침전이 시작되었는데, 과산화수소의 영향을 조사하기 위해 과산화수소 농도에 따른 EuSO_4 의 침전 시간 변화를 Fig.8-8에 나타내었다. 과산화수소 농도가 감소할 수록 침전 시작시간이 빨라지기 시작하며 아주 미량이 함유되어도 전혀 함유되지 않은 경우 보다 더 빨리 침전이 일어나기 시작하였다. 과산화수소가 어떤 역할을 하는지를 조사하기 위해 UV조사 시간에 따른 용액 내 과산화수소의 잔류량을 Fig.8-9에 나타내었다. 그림을 보면 침전 시작시간이 과산화수소 잔류시간과 매우 유사한 관계가 있음을 알 수 있다. 다시 말해 용액 내 과산화수소가 완전히 소모될 때 침전이 시작됨을 알 수 있다. 일반적으로 과산화수소는 다음과 같이 광분해가 일어나게 된다.



과산화수소가 광분해될 때 생성되는 OH 라디칼이 계속해서 과산화수소를 분해 시키므로서 과산화수소는 소멸되게 된다. Eu^{+3} 을 Eu^{+2} 로 광환원시키는 과정에서 과산화수소의 역할을 보면 다음과 같이 설명될 수 있다. 반응식 1)을 보면 Eu이 환원되면서 $\text{HO}\bullet$ 를 생성시키고, 다시 $\text{HO}\bullet$ 는 isopropyl alcohol와 반응하여 isopropyl alcohol 라디칼을 생성하며 이 isopropyl alcohol 라디칼이 Eu의 환원을 가속시키는 것으로 판단한다. 이와 같은

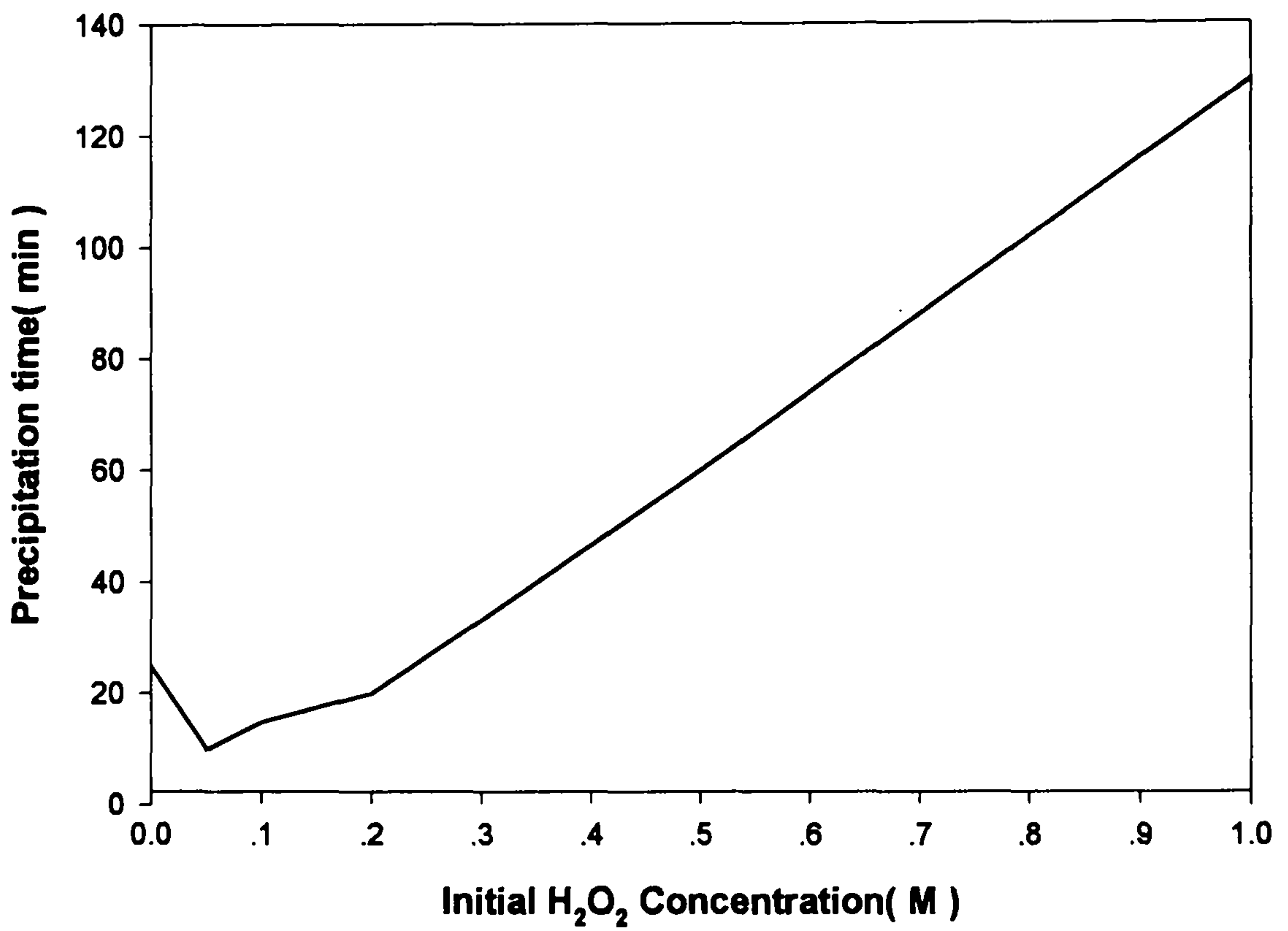


Fig. 8-8 Variation of precipitation time for EuSO_4 with initial H_2O_2 concentration

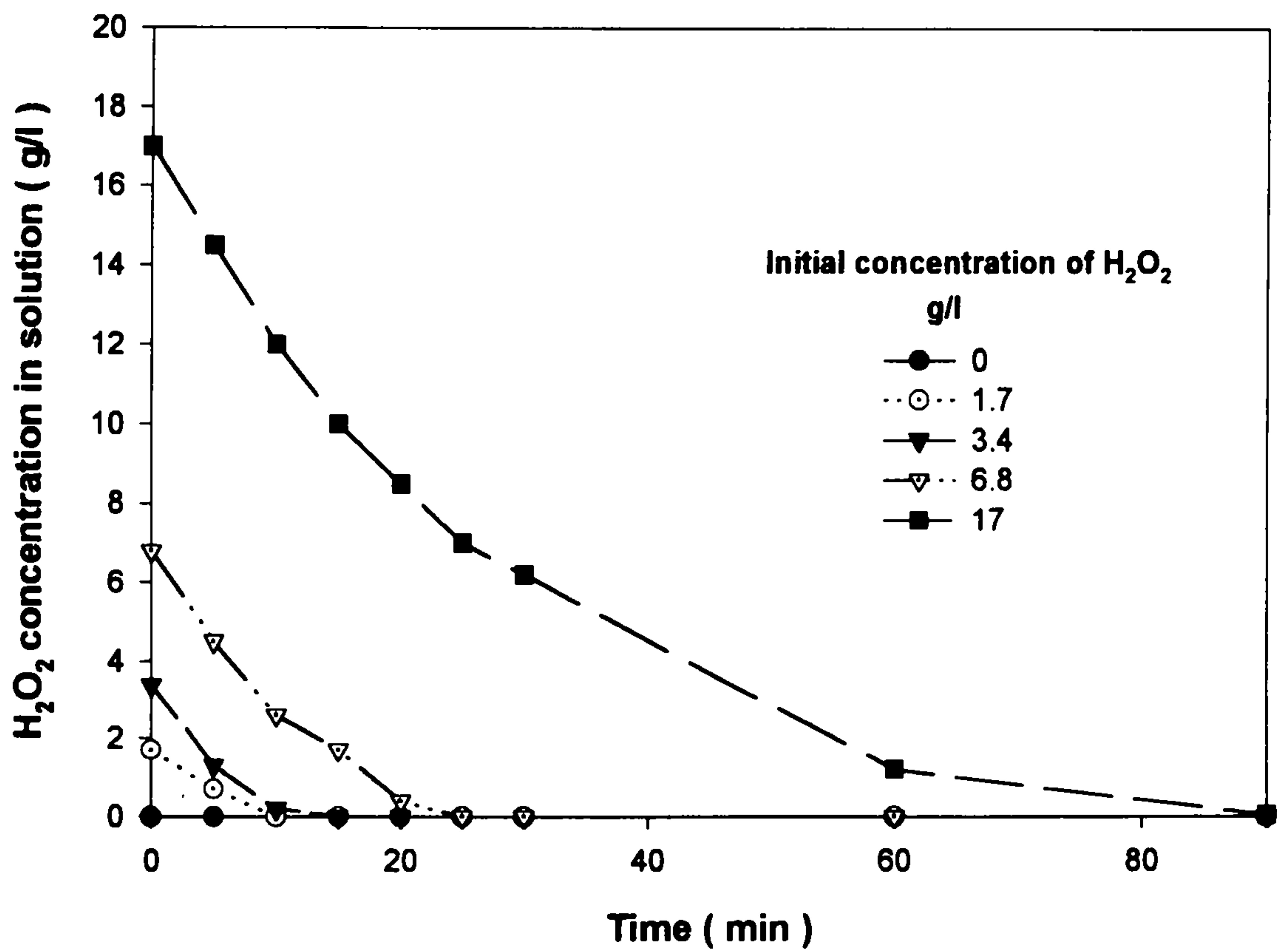


Fig. 8-9 Photodecomposition of hydrogen peroxide with initial concentrations of hydrogen peroxide

반응 기구에 앞서와 같이 질산이 첨가되면 nitrate는 350nm 이하의 빛 파장에서 다음과 같이 분해반응이 일어나며,



생성된 NO_2^- 이온은 다음과 같이 $\text{HO}\bullet$ 를 파괴시키므로서 isopropyl alcohol 라디칼 생성을 억제시킴과 동시에 반응식 7)이 연루되어 Eu^{+3} 의 환원은 일어나기가 어려워진다.



한편 반응식 1)-4) 반응 기구에 과산화수소가 연루되면 순간적으로 많은 HO 라디칼이 과산화수소의 광분해에 의해 생성될 것이고, 이렇게 생성된 HO 라디칼은 크게 3가지 역할을 할 것으로 기대된다. 우선 HO 라디칼은 Eu^{+3} 의 환원을 억제할 것으로 인식된다. 이것은 반응식 1)로부터 이해할 수 있다. 둘째로 반응식 2)와 같이 isopropyl alcohol 라디칼을 생성시킬 것이고, 셋째로 반응식 8)-14)에서 보는 바와 같이 과산화수소를 자체 분해시키는데 기여할 것이다. 그러므로 다량의 과산화수소가 함유되어 있을 경우 Eu의 환원은 일어날 수 없음을 쉽게 예견할 수 있으며, 일단 과산화수소가 거의 분해되어야만 반응식 1)의 역 반응이 일어나지 않게 된다. 한편 반응식 2)에 의해 생성된 isopropyl alcohol 라디칼에 의한 Eu^{+3} 의 환원은 용액 내에서 과산화수소가 거의 소멸될 때 왕성이 일어날 수 있을 것으로 기대할 수 있는데, 우선 용액에서 과산화수소가 거의 소멸되면 반응식 8)-14)는 일어나지 않을 것이며, 그리고 더 이상 $\text{HO}\bullet$ 의 생성이 없기 때문에 반응식 1)의 역반응도 일어나질 않을 것이다. 그러므로 용액 내에는 OH 라디칼에 의해 생성된 isopropyl alcohol 만 존재할 것이고, 이것이 Eu^{+3} 을 Eu^{+2} 로 환원시키므로서 침전이 발생하게 될 것으로 판단한다. 따라서 과산화수소가 용액 내 공존할 경우 과산화수소가 거의 모두 소멸되어야 침전이

일어나기 때문에 Eu^{+3} 의 환원을 촉진시키는 데는 적은 양의 과산화수소만이 존재하는 것이 보다 더 효율적임을 알 수 있고, 과산화수소의 첨가에 의해 생성되는 isopropyl alcohol 라디칼이 반응식 1)-2)을 통해 생성되는 양보다 훨씬 많기 때문에 적은 양의 과산화수소에 의해서도 Eu^{+3} 의 환원 침전은 왕성하게 일어나게 된다.

2. 유기상에서 Eu의 광 분리

가. Eu-solvent(30% DEHPA/n-dodecane)의 UV spectrum

Fig.8-10은 DEHPA-dodecane 내에서 Eu의 UV spectrum을 보여주고 있다. 232nm에서 UV 흡광도가 가장 높게 나타나고 있지만, $254\text{nm} \pm 10\text{nm}$ 의 파장만으로도 Eu를 충분히 여기시킬 수 있을 것으로 판단된다.

나. Eu의 광 환원 반응

Table 8-4는 Eu-solvent의 광반응 조건과 그 결과를 나타내고 있다. 시료 12, 13 및 14번은 유기층 내에서 Eu의 농도가 모두 3.04 g/l이다. 수용액 층은 각각 H_2O , H_2SO_4 그리고 H_2SO_4 에 과산화수소가 첨가되었다. 광 조사 20시간이 경과되더라도 전혀 침전이 생성되지 않았다. 상기 결과로부터 Eu-solvent계에서는 Eu^{+3} 의 환원이 일어날 수 없음을 알 수 있다.

Table 8-4 Photo-reductive precipitation of Eu in the organic phase without reducing agent(isopropyl alcohol)

Sample No.	Organic Phase		Aqueous Phase			Irradiation time, hr	ppt.
	Eu-Sol.	Sol.	H_2O	H_2SO_4	H_2O_2		
12	1 ml	4 ml	5 ml	-		20	Not
13	1 ml	4 ml	5 ml	0.1 ml		20	Not
14	1 ml	4 ml	4 ml	0.1 ml	0.1 ml	20	Not

Sol. : solvent, ppt. : precipitation

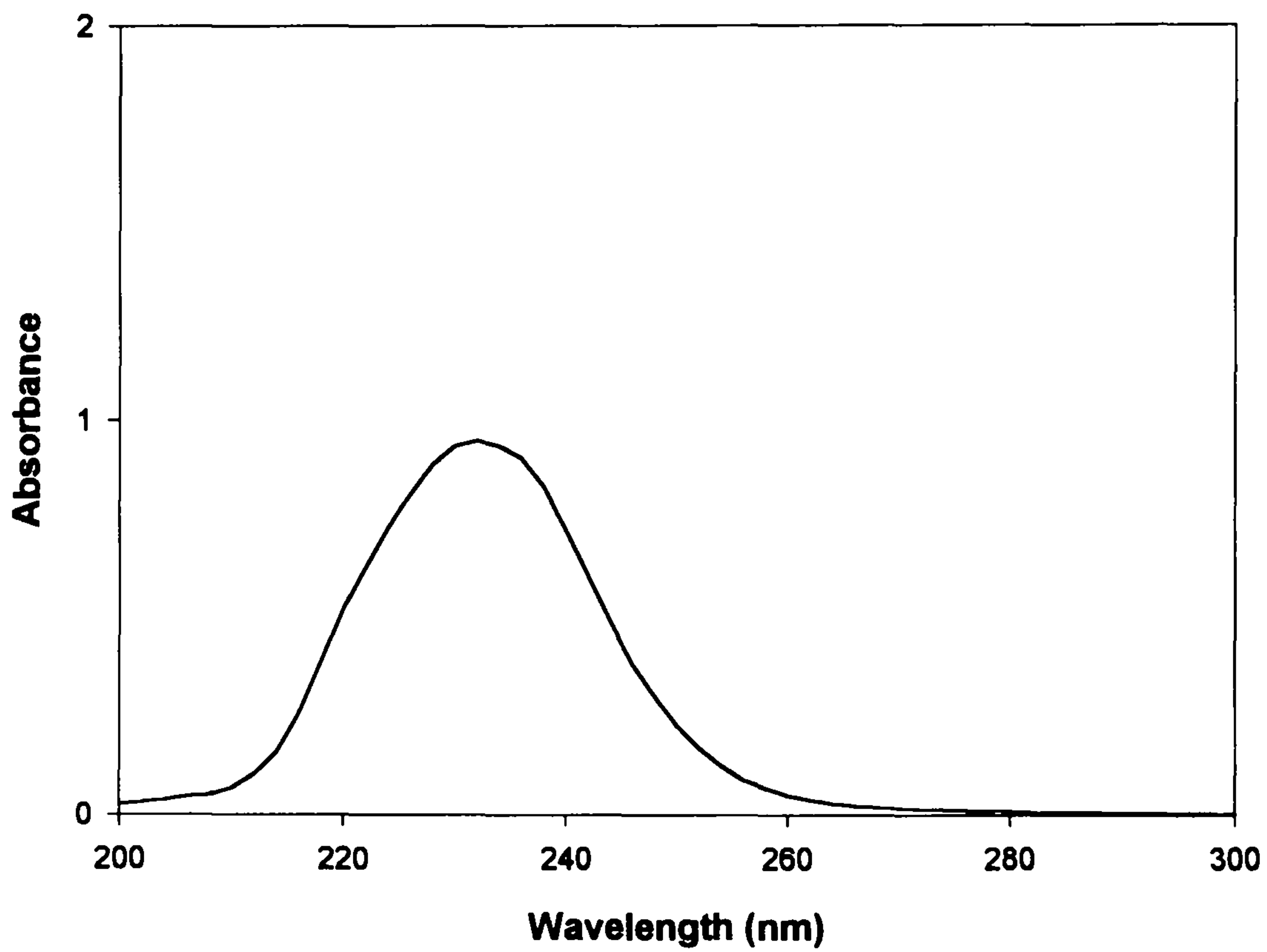


Fig. 8-10 UV spectrum of europium in the solvent mixture(DEHPA-Dodecane)

Table 8-5는 Table 8-4의 조건에서 유기상에 isopropyl alcohol 1ml를 첨가한 것 이외는 조건이 동일하다.

Table 8-5 Photo-reductive precipitation of Eu in the organic phase within reducing agent(isopropyl alcohol)

Sample No.	Organic Phase			Aqueous Phase			Irradiation time, hr	ppt. yield, %
	Eu-Sol. ml	Sol. ml	Iso-Propanol ml	H ₂ O ml	H ₂ SO ₄ ml	H ₂ O ₂ ml		
15	1	4	1	4	-		9	8
16	1	4	1	4	0.1		9	96
17	1	4	1	4	0.1	0.1	9	94

시료 16과 17번은 광조사 15분내 침전이 생성되기 시작하여 1시간 경과 후, 상당히 많은 양의 침전이 수용액 층 바닥에 침강되어 있었다. 이에 반해 시료 15번의 경우 1시간 후부터 침전이 생성되기 시작하여 많은 양이 침전되지는 않았다. 우선 이 결과로부터 isopropyl alcohol이 Eu의 환원에 결정적 역할을 함을 알 수 있다. 그러나 반응식 1)-4)를 보면 유기층 내에 OH 라디칼이 존재해야만 궁극적으로 isopropyl alcohol을 라디칼화하여 Eu을 환원시킴을 알 수 있다. 그러므로 유기상 내에서는 isopropyl alcohol의 존재 외에도 미량의 수분이 함유되어 있어야만 Eu의 환원이 발생할 수 있음을 알 수 있다. 하여튼 9시간 광조사 후 유기층 내의 Eu 농도를 분석한 결과 시료 16번과 17번의 경우 96% 및 94%의 환원 침전율을 보여주는 반면, 시료 15번의 경우 약 8%의 환원 침전율을 보여주고 있다. 이 차이점은 수용액 층의 구성 성분으로 구분할 수 있다. 시료 16번과 17번은 황산 수용액이지만, 시료 15번은 순수한 H₂O이다. 그러므로 시료 15번에서 생성된 Eu 침전물은 Eu(OH)₂로 인식할 수 있으나, 매우 적은 양이

생성된 까닭에 침전물에 대한 X-ray 분석이 이루어 지지 못했다.

앞서 언급하였듯이 Eu-solvent 계에서 Eu의 광환원은 우선 solvent에 trapping 되어 분산되어 있는 미세한 수용액 입자의 계면에서 Eu^{+3} 의 환원 및 침전이 발생되어 침전물이 침강되면서 성장이 수반되고 최종 반응기 하부인 수용액 층 바닥에 침적되게 될 것으로 판단된다. 따라서 이러한 현상을 확인하기 위하여 유기층과 수용액 층을 일시 혼합하여 에멀존화(시간이 경과하면 두 상이 분리됨)시킨 시료와 전혀 섞지 않은 시료를 광조사시켰다. 시료 제조 조건과 광조사 결과는 Table 8-6에 나타내었다.

Table 8-6 Precipitation yield of europium sulfate in single and mixed phases

Sample No.	Mixing of organic phase and Aqueous phase	Irradiation time, hr	
		2	4
18	No	20.8 %	72.4 %
19	Yes	81.2 %	92 %

예상되었던 것처럼 두 상을 혼합 시킨 시료는 유기층 전역에서 침전이 생성되는 반면에 두 상을 섞지 않은 시료는 두 상의 계면에서 침전이 생성되기 시작하여 광조사 시간이 경과함에 따라 계면을 중심으로 침전 지역이 점점 넓어져 갔다. 침전 지역이 수용액 층으로 확산되는 것은 아마도 침강과 관련된 것으로 해석할 수 있고, 유기층으로 다시 말해 위로 확산되는 것은 아마도 계면에서 생성된 isopropyl alcohol 라디칼이 sulfate 음이온과 유기층으로 확산된 결과로 해석할 수 있다. 현재 연구결과를 종합하면 두 상을 미리 혼합시켜 준 시료가 훨씬 빨리 침전이 일어남을 알 수 있다.

제 4 절 결 언

본 연구는 MA의 정제도를 향상시킬 목적으로 광화학을 용매추출 공정에 적용시켰으며 즉, 용매추출 과정에서 잔류량이 가장 많은 Eu의 광화학적 제거를 위해 최종 질산 5M 수용액과 DEHPA 상에서의 Eu 환원침전 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 수용액 상:

- 가. 5M 질산 수용액에 isopropyl alcohol을 첨가함에 따라 탈질이 일어나며, 최종 안정 용액상태는 질산 1M과 isopropyl alcohol 1M인 것으로 확인되었다.
- 나. 1)번 용액에 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 을 첨가하고, 침전제로 H_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 첨가하여 광조사시킨 결과, 침전 시작시간은 20시간 이상이 요구되고 침전물 자체도 조성을 명확히 규명할 수 없었다. 이런 현상은 용액 중의 nitrate 이온의 영향인 것으로 확인되었다.
- 다. 2)번 용액에 침전제로 황산이 사용되는 경우 즉, 질산이 배제된 용액에서는 침전은 2시간 내 시작되었으며, 침전물은 EuSO_4 로 확인되었다.
- 라. 3)번 용액에서 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 를 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 으로 대체하면 침전은 15분 이내 시작되고 2시간이 경과하면 거의 침전이 완료된다.
- 마. 4)번 용액에 과산화수소를 첨가하면 침전 시간은 상당히 지연되지만 일단 침전이 시작되면 빠른 시간 내에 침전 반응이 완료된다. 이러한 현상은 광이 조사되는 동안 HO 라디칼이 생성되기 때문에 과산화수소가 완전히 소멸될 때까지 침전이 일어날 수 없는 것으로 확인되었고, 과산화수소가 소멸되는 시점에 용액 내 존재하는 isopropyl alcohol 라디칼이 Eu^{+3} 을 급속히 환원시키는 것으로 판단되었다.

2. 유기층에서 Eu의 광반응

가. Eu-solvent (DEHPA/dodecane)에서는 광조사 시간이 20시간 경과하더라도 침전이 발생되지 않으나, Eu-solvent에 isopropyl alcohol 환원제를 첨가하면 15분 이내에 침전이 발생하였다.

나. 유기층과 수용액 층의 혼합 시는 유기층 전역에서 침전이 발생하였고, 혼합을 하지 않았을 시는 유기층과 수용액 층의 계면에서 침전이 형성되었다.

참 고 문 헌

1. J. H. Yoo, et al., “균분리공정 기술개발”,KAERI/RR-1632/95(1996)
2. E. Rabinowitch, “Photochemistry of Uranyl Compounds”, ANL-5202(1954)
3. M. Goldstein, J. J. Barker and T. Gangwer, Nucl. Eng. International, september, 71(1977)
4. H. A. Friedman, “Feasibility Study for the Oxidation of Am(III) by Photolysis”, ORNL/TM-7359(1980)
5. J. T. Bell and L. M. Toth, “Radiochim. Acta, 25, 225(1978)
6. Y. Wada, K. Wada, T. Goibuchi and H. Tomiyasu, J. Nucl. Sci. and Tech., 31(7), 72(1994)
7. Y. Wada, K. Morimoto, T. Goibuchi and H. Tomiyasu, Radiochimica Acta, 68, 233(1995)
8. S. Tsushima, S. Nagasaki and A. Suzuki, J. Nucl. Sci. and Tech., 32(2), 154(1995)
9. T. Donohue, J. of Chem. Physics, 67(11), 1(1977)
10. D. M. Roundhill, “Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes”, Plenum press(1994)
11. T. Hirai, H. Onoe and I. Komasaawa, J. Chem. Eng. of Japan, 26(1), 64(1993)
12. L. Qiu, X. Kang and T. Wang, Sep. Sci. and Tech., 26(2), 199(1991)
13. T. Hirai and I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 237(1995)

제 9 장 결 론

균분리 공정의 핵심기술로는 TRU/RE의 상호분리, 균분리된 TRU 핵종의 개별원소 분리 등으로 구분 할 수 있으며, 상기의 기술은 원자력선진국에서도 핵심기술로 분류되어 기술이전이 제한되고 있어, 자체기술 개발 및 부분적으로는 국제협력을 통하여 이루어 져야 할 것이다. 그러므로 본 연구에서는 2단계 및 3단계의 연속적인 연구를 통하여 점진적으로 각각의 분리 기술을 확보할 계획을 갖고 있으며, 균분리공정 기술개발에 대한 2단계 1차년도 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 본 연구에서 제안한 개미산 탈질 반응기구는 초기 질산농도 2~5M 및 $[HCOOH]/[HNO_3]=1.25\sim 2.0$ 의 범위에서 이의 적용 가능성을 확인할 수 있었으며, 탈질속도는 다음과 같다.

$$\frac{d[HNO_3]}{dt} = - 4.842 \times 10^{-2} [HNO_3] [HCOOH]$$

$$\frac{d[HCOOH]}{dt} = - 8.911 \times 10^{-2} [HNO_3] [HCOOH]$$

2. DEHPA 용매추출 및 연속적인 선택적 역추출에 의해 Am 및 Np와 같은 MA가 효과적으로 분리되어, Am 및 Np의 회수율은 각각 99.8% 및 98.2%였으며, 초기 주입농도를 기준으로 하여 볼 때 Am은 7.6%의 Fe 및 81.6%의 Mo가, Np은 5.8%의 Fe이 불순물로 존재하나, RE 원소들은 97~99.9%가 제거되어 공정상에서는 별 문제가 없었다. 향후 낮은 산도 영역에서 취급해야 하는 DEHPA의 최대 약점을 극복할 수 있는 그리고 Am의 정제도를 향상시킬 수 있는 공정 개선에 대한 연구가 요구된다.

3. 낮은 산도 영역에서 취급해야 하는 DEHPA의 약점을 극복할 수 있는 방

안의 일환으로 수행된 Zr-DEHPA 용매는 높은 질산용액(약 2M)에서 매우 안정하였으며 Zr 농도에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하였다. 그리고 Zr-DEHPA에 의한 Am 및 RE의 선택적 역추출 조건은 상온에서 각각 0.05M DTPA/1M 질산(pH=3) 및 6M 질산이었으며, 이때의 Am과 Eu의 역추출율은 추출단수 1단을 기준으로 하여 각각 30.6%와 94.4%였다.

4. 양이온 크로마토그래피에 의한 RE의 흡착 최적조건은 pH=1.3 이며, 총 흡착밴드 길이가 변하더라도 각 원소의 흡착밴드 길이가 동일한 경우는 용리형태가 같게 나타나고, 분리계수가 증가함에 따라 흡착밴드의 겹침정도는 적어지는 경향을 보였다. 그러나 치환전개를 보다 완전히 수행할 수 있는 최적의 조건 확립이 필요하다.
5. Pd을 선택적으로 분리하기 위한 환원제로는 차아인산과 아스코빅산만이 Rh 및 Ru의 침전없이, Pd만을 환원/침전 분리시킬 수 있었다. 최적의 분리 조건으로는 차아인산인 경우 첨가된 성분계의 변화에 관계없이 차아인산 농도 0.03M~0.1M, 질산농도 1M, 및 정치시간이 48시간 미만에서 Pd을 99% 이상 선택적으로 분리할 수 있었다. 또한 이 조건에서는 Rh, Ru, Cs, Ni과 Fe들은 거의 침전되지 않으나, Sr만이 Pd과 함께 침전되므로 Sr의 선제거가 요구된다. 한편 아스코빅산인 경우 아스코빅산 농도 0.06M, 질산 농도 2M, 정치시간이 24시간 미만에서 99.5%의 Pd을 침전, 분리시킬 수 있었으며, 질산 농도가 증가할 수록 Pd의 침전율은 감소하였다.
6. 고밀집 섬유 다발체 액-액 접촉기의 추출성능은 수용액이 일정한 체류시간을 유지하면 동일 상비 조건에서 회분식 추출장치의 성능과 같았으며, 우라늄-TBP계에서 약 1.9분 정도의 체류시간이 요구된다. 또한 모델링은 축방향 분산이 없는 이상계의 플러그 흐름 모델로 묘사될 수

있었으며, 모델식에 적용된 물질전달 계수와 섬유체 추출기의 축방향 단위길이 당 물질전달 면적의 곱인, $k_d\sigma$ 항은 섬유체 추출기가 갖는 고유 특성 값으로, 약 $0.0327 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 그리고 GC 섬유 column 전극 전해장치 내에서 금속이온의 역추출이 일어날 경우 수용상에서 보다 주로 유기상에서 전해반응이 일어나며, 유기상의 유속이 증가하는 경우 유기상 내의 금속이온의 확산 저항에 의해 수용상으로의 역추출은 증가하다 일정하게 되고, 수용상의 유속 변화는 총 금속이온의 환원전류에는 영향을 주지 않았다. 또한 유기상에 함유된 우라늄과 Ce의 상호분리를 위해서는 우라늄이 최소한으로 환원되기 위한 전위의 공급이 필요하고, 수용상의 Ce의 농도를 높이기 위해서는 유기상/수용상의 상비가 증가된 상태에서 유기상으로부터 Ce이 충분히 역추출되도록 전해조 내의 체류시간의 증가가 요구된다.

8. 환원제로 isopropyl alcohol을 사용하여 Eu를 광조사하는 경우 안정한 수용액상태는 질산 1M, isopropyl alcohol 1M 이며, nitrate의 존재 시는 20시간 이상, nitrate의 배제 시는 2시간 이내에 환원/침전이 시작되었다. 또한 과산화수소를 첨가하면 침전 시작시간은 상당히 지연되지만, 일단 침전이 시작되면 빠른 시간 내에 침전 반응이 완료되었다. 그리고 Eu-유기상(DEHPA/dodecane)에서 Eu의 광반응은 광조사 시간이 20시간 경과하더라도 침전이 발생되지 않으나, isopropyl alcohol 첨가하면 15분 이내에 침전되었으며, 유기상과 수용액의 혼합 시는 유기상 전역에서 침전이 발생하였으나, 혼합을 하지 않았을 시는 유기상과 수용액의 계면에서 침전이 형성되었다.

상기의 실험결과는 MA 분리 효율을 향상시킬 수 있는 공정개발에 응용될 뿐만 아니라, 본 연구의 2단계 연구 목표인 공학시험용 균분리 시험공정의 공정, 장치 설계 및 최적화에 중요한 기본 자료로 활용될 것이다. 이외에도

본 연구에서는 1단계에서 얻어진 단위공정에 대한 연속흐름 개념이 들어간 종합평가를 차기년도 연구에서 수행할 것이며, 특히 최적의 공정을 도출하기 위해서는 실패액 수준의 방사성핵종을 취급할 수 있는 방사성핵종 취급 시설(습식셀)의 확보가 요구되는데, 이에 대한 노력도 함께 병행하여 수행할 것이다.