

옥살산에 의한 란탄족 원소 침전 분리 공정의 열역학적 연구

양성오, 심연식, 이철수
고려대학교, 화학공학과

Thermodynamic Aspects of Lanthanide Separation by Oxalic Acid Precipitation

Yang S. O., Y. S. Shim, C. S. Lee
Dept. of Chemical Engineering, Korea University

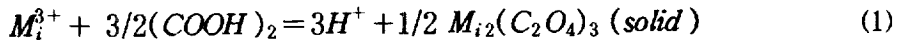
서론

수용액 중의 란탄족과 악티나이드족의 3가 금속이온들은 옥살산에 의한 침전 반응에 의해 모액으로부터 분리될 수 있다는 것이 알려져 있고 이러한 공정에 의한 폐핵연료 중의 장수명 방사성 물질의 처리 문제도 검토되고 있다[1]. 이 공정에서 란탄족과 악티나이드족의 침전에 의한 회수율은 수용액의 질산 농도와 옥살산의 농도에 의존하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 란탄족 원소로 Nd를 선택하여 이를 중심으로 침전 회수율에 영향을 미치는 변수들의 영향을 실험적으로 연구하고 또한 회수율을 열역학적 방법으로 해석하고자 한다.

이론적 고찰

옥살산은 3가의 금속이온들과 반응하여 다음의 반응식에 의하여 침전이 일어난다고 가정한다.



그러면 이 반응식의 평형 상수 K_i 를 정의할 수 있다.

$$K_i = \frac{\gamma_{H^+}^3}{\gamma_{M_i^{3+}} \gamma_{(COOH)_2}^{3/2}} \frac{[H^+]^3}{[M_i^{3+}] [(COOH)_2]^{3/2}} \quad (2)$$

이 식에서 금속이온의 농도 $[M_i^{3+}]$ 를 계산할 수 있으면 다음 식으로 회수율 얻을 수 있다.

$$R = 1 - \frac{[M_i^{3+}]}{[M_i^{3+}]_0} \quad (3)$$

금속이온의 농도와 옥살산의 농도는 다음 물질수지식에 의해 이들의 초기 농

도의 함수로 표시할 수 있으므로,

$$[M_i^{3+}]_0 = [M_i^{3+}] + [M_i(C_2O_4)_3] \quad (4)$$

$$[(COOH)_2]_0 = [(COOH)_2] + 3\sum_i [M_i(C_2O_4)_3] \quad (5)$$

활동도 계수들을 계산할 수 있으면 산도가 알려져 있을 때에 (2)식에 의해 3가 금속의 침전물 $M_i(C_2O_4)_3$ 의 농도가 결정된다. 고농도 전해질 용액 중의 전해질의 활동도를 계산하는 여러 방법들이 알려져 있으며 본 연구에서는 심[2]의 방법에 의해 계산하였다.

실험방법

본 실험에서는 옥살산에 의한 침전이 비교적 용이한 것으로 알려진 원소들[3]을 대상으로 하였다. 란탄족 원소들은 그 화학적 성질이 비슷하므로 모액 중의 농도가 가장 높은 Nd를 란탄족을 대표할 수 있는 핵종으로 선택하였다. 백금족 금속으로는 Ru, Pd 등을 사용하였고 모액중에 농도가 높은 Ba, Sr, Fe, Cr 등도 고려하였다. 또한 Zr과 Mo은 옥살산 침전의 생성에서 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있으므로[3] 역시 고려하여 주었다.

금속이온들의 질산 용액(0.1M, 0.5M, 1.0M, 2.0M)을 준비하고 여기에 이론적 농도가 0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.5M이 되도록 고체 옥살산을 가하여 침전을 생성시킨 후 여과하여 이 여액중의 핵종의 농도를 분석하였다. 실험방법은 다음과 같다.

여러 농도의 질산 수용액을 200 ml 제조한다. 이 질산 수용액에 여러 핵종들을 적합한 농도[4]만큼 칭량하여 넣고 밀봉하여 상온을 유지하며 24시간 이상 교반하여 용질을 완전히 용해시키고 이를 옥안으로 확인하였다. 다음에 옥살산을 원하는 농도가 되도록 칭량하여 125 ml 용량의 빈 Flask에 넣고 준비된 용액을 50 ml씩 피펫으로 분취하여 합한 후 실리콘 마개로 막고 빠른 속도로 반응하도록 40°C 에서 2시간 이상 보관한 후 상온에서 24시간 이상 Shaker로 교반하여 옥살레이트 침전이 생기도록 하였다. 침전이 생성된 후 이를 pore size 0.45 μ m 의 membrane filter를 이용하여 여과하였다. ORNL의 보고서[5]에는 여과방법과 이때의 수득율에 대하여 자세히 발표되어 있다. filter의 pore size는 작을 수록 수득율이 크고 25°C 와 50°C 에서 실험시에는 25°C 의 경우가 좋은 수득율을 보였다.

여과한 후의 여액을 10ml 분취하여 시료병에 넣고 적합한 분석장치를 이용하여 분석하였다. 이 때에 여액은 분석장치의 특성에 따라 희석시켰다. ICP에 의한 분석에서는 시료 중의 질산이 1M 이상인 경우와 분석 대상인 핵종의 농도가 300ppm 이상인 경우에는 정밀도가 떨어진다. 분석결과는 처리과정에 따라서 보정하여 준다. 혼합 용질의 경우에는 침전의 정제도를 알아보기 위해 여액 외에도 침전을 따로 분석하는 것이 필요하였다.

그 동안의 예비실험에 의해 Nd, Sr, Ba 등의 단일 핵종에 의한 실험결과, Nd 만이 옥살산에 대한 반응성을 보였고 그 외의 원소들 Fe, Ni, Cr, Rb 등은

과량의 옥살산에 대하여도 전혀 침전이 생성되지 않는 것으로 판단되었다. 또한 Zr은 용해시키기 위해 진한 질산에 시료를 넣고 가열하였다.

옥살산침전의 생성에서 질산의 농도가 중요한 영향을 미치는 것은 사실이지만 공정의 특성상 질산농도는 2.0M로 고정되어 있으므로 Nd에 대하여만 질산의 농도를 변화시켰고 다른 핵종의 경우는 질산농도 2.0M에 대한 옥살산의 농도만을 변수로 사용하였다.

결과 및 검토

Fig. 1에는 Nd의 회수율을 초기 옥살산의 농도와 질산 농도의 함수로 표시하였다. 계산값이 그림에 함께 표시되어 있으며 산도의 영향과 옥살산 농도의 영향을 잘 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 질산의 농도가 높아지면서 침전 회수율이 감소하는 경향도 모델에 의해 잘 설명되고 있다. 이 때의 평형상수 K 는 3.645×10^5 이었고 이 조건에서 활동도계수의 영향은 분모 분자에서 상쇄되어 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

여러 핵종들이 공존할 때 Nd의 침전 회수율을 Fig. 2에 옥살산의 초기 농도의 함수로 표시하였다. 이 때에 산도는 2M로 유지되었다. Nd의 침전 회수율은 Sr이 존재하더라도 영향을 받지 않음을 알 수 있으며 이는 Nd와 Sr의 농도가 낮으므로 이론적으로 설명된다. 그러나 Zr이 존재하는 경우에는 Zr과 Sr의 영향을 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 다른 연구자들도 보고한 바 있으며[3] 그 이유는 아직 밝혀지지 않고 있다.

참고문헌

1. 宮代 一, 久保田 益充, "群分離法の開發: シュウ酸鹽沈澱法の基礎的検討", JAERI-M86-014(1986)
2. 심연식, "통합 과잉집스에너지 모델에 의한 혼합 전해질-혼잡 용매계의 열역학적 특성 연구", dissertation, 고려대(1994)
3. 小林 勉, 白橋 浩一, 久保田 益充, "群分離法の開發: シュウ酸による超ウラン元素群の分離における他元素の沈澱挙動", JAERI-M89-168(1989)
4. M. Kubota, T. Fukase, "Formation of precipitation in high-level liquid waste from nuclear fuel reprocessing", J. Nucl. Sci. Technol., 17(10), 783(1980)
5. C. W. Forsberg, "Separation of americium, curium, and rare earths from high-level wastes by oxalate precipitation: Experiments with synthetic waste solutions", ORNL/TM-6445, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee(1980)

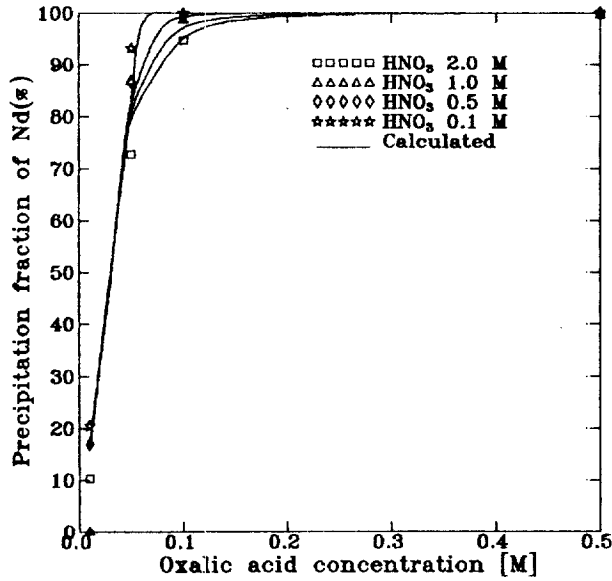


Fig.1 Effect of nitric acid concentrations on the precipitation of Nd.(Initial conc. of Nd=0.04M)

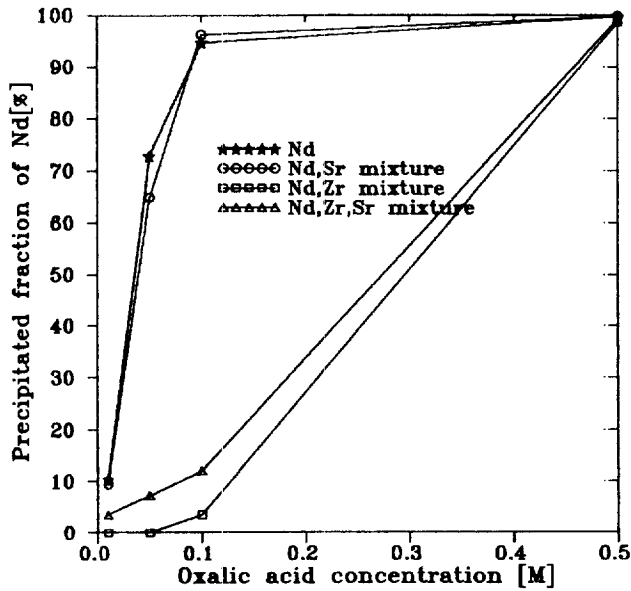


Fig.2 Effect of oxalic acid concentrations on the precipitation of Nd. (Initial concentration of HNO₃=2.0M,Nd=0.04M,Sr=0.0169M,Zr=0.069M)