

Ce(III)의 산화 및 선택적 용매추출에 의한 Ce과 Eu의 상호분리

Valence control of Ce(III) and mutual separation of Ce and Eu by solvent extraction

양한범, 정동용, 이일희, 박용준, 김도양, 유재형

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

방사성 액체폐기물에 함유되어 있는 란타늄족원소중에서 Ce(III)과 Eu(III)를 선택하여 Ce(III)→Ce(IV)의 산화 조건과 추출제 DEHPA, Zr 함침 DEHPA 및 TBP를 사용하여 Ce(IV)의 선택적 추출에 의한 Eu(III)와의 상호분리에 대해 HNO₃ 용액에서 Ce(III)의 산화제로 (NH₄)₂S₂O₈을 사용하고 촉매제로 AgNO₃를 사용하여 실험하였다. HNO₃ 농도가 1M에서 8M로 증가할수록 Ce(IV)의 생성율은 감소하였으며, 산화제 (NH₄)₂S₂O₈의 경우 농도가 0.1M 이상 되면 Ce(IV)의 생성율이 최대가 된다. 그러나 촉매 AgNO₃의 농도에 대한 영향은 1×10⁻²M 일때 Ce(IV)의 생성율이 최대값을 나타냈다. 추출제에 대한 Ce(III)/(IV)의 추출율은 Zr 함침 DEHPA ≥ DEHPA > TBP 순서였으며, 2M HNO₃ 이하에서 Ce(III)을 Ce(IV)으로 산화시킨 다음 5M HNO₃ 이상에서 DEHPA, Zr 함침 DEHPA 또는 TBP로 추출하고 H₂O₂와 같은 환원제를 사용하여 역추출하면 Ce과 Eu의 효과적인 상호분리가 가능하다고 판단된다. 방사성 액체폐기물에 함유되어 있는 란타늄 및 Am의 산화상태 조절에 의한 상호분리연구에 기초자료로 활용될 수 있다.

Abstract

Fundamental investigations on preparation of Ce(IV) in nitric acid solutions were carried out in order to selective extraction of Ce(IV) as a first step the Am/lanthanide separation. Ce(III) is oxidized into Ce(IV) in the presence of oxidant, (NH₄)₂S₂O₈, and with a catalyst, AgNO₃, in nitric acid solution. The yield of Ce(IV) decreased with increased HNO₃ concentrations and (NH₄)₂S₂O₈ concentration up to 0.1M. The maximum yield of Ce(IV) was found in the 0.01M concentration of AgNO₃. The sequence of effective extractants for the Ce extraction yields were Zr-DEHPA ≥ DEHPA > TBP. Oxidation of Ce(III) to Ce(IV) was performed below the 2M HNO₃ and Ce(III)/Ce(IV) extracted with 1M DEHPA, Zr-1M DEHPA and 1M TBP in above the 5M HNO₃. Finally, extracted Ce(III)/Ce(IV) in organic solvent was stripped with reductant H₂O₂/HNO₃ solution. These results could be use in the development of mutual separation process of Am and lanthanide elements contained in the radioactive liquid waste solution.

1. 서론

방사성 액체폐기물(HLLW)중에는 초우라늄(TRU) 원소인 Np, Am, 및 Cm이 함유되어 있는 폐기물이 발생한다. 초우라늄 원소인 Np, Am, 및 Cm 들은 장 반감기이면서 α -방출 핵종들이므로 이들 폐기물은 장기간 저장 관리해야 한다. 장기간 저장 관리해야 하는 대신에 대안으로서 이들 핵종들을 방사성 액체폐기물로부터 분리한 다음 단 반감기의 핵종으로 소멸처리 하는 방안이 제시되고 있다. 그리고 소멸처리를 위해 TRU 함유 핵연료를 연소시키기 위해서는 RE(rare earth) 계열의 Gd와 Sm과 같은 중성자 독(neutron poison)을 TRU와 분리 제거시켜야 한다. RE의 분리 제거는 TRU 원소의 고체화시킬 경우에도 바람직하다. 본 연구팀은 방사성 액체폐기물중 악티늄족과 란탄족의 대표원소로 각각 Am과 Eu를 선정하여 용매추출법에 의한 이들 원소의 상호분리에 대해서 연구하고 있다 [1]. 성능이 알려진 대표적인 추출제는 DEHPA, CMPO, DIDPA, TRPO, Cyanex 301, TPTZ 등 있으나 악티늄족과 란탄족 원소는 이들 추출제에 대한 화학적 거동이 매우 유사하여 공추출(co-extraction) 되거나 또는 탈질(denitration)이 필요하는 등 상호분리에 여러가지 어려움이 많다. 그리고 고준위 액체폐기물에는 이들 란탄족 원소의 함량이 Am 함량의 10배 이상 많기 때문에 Am과 희토류원소들의 공추출로 인해 TRU 폐기물의 부피가 증가된다. 따라서 Am을 방사성 액체폐기물로부터 분리하고 또한 Am을 희토류 원소들과 상호 분리하는 방법에 대한 연구가 필요하다. 지금까지 Am의 분리회수는 새로 개발된 추출제를 사용하거나 양이온교환 추출법에 DTPA 착화제를 사용하는 방법등 몇가지 방법만이 Am(III)과 REs(III)을 효과적으로 분리할 수 있었다. 그 중에서도 본 연구팀에서는 DEHPA 추출제와 DTPA 착화제를 사용하여 악티늄족과 란탄족원소의 상호분리공정을 중점적으로 연구하고 있다. 이 공정은 방사성폐기물을 TBP 추출공정 → 탈질공정 → DEHPA 추출공정 → Am, 란탄족 원소, Np를 3 단계 연속으로 선택적으로 역추출하는 공정으로 구성되어 있다. 출발물질인 방사성폐기물의 질산농도는 2M 정도인데 탈질공정에서 0.1M로 탈질해야 그 다음 DEHPA 추출공정에서 효과적인 추출이 이루어지는데 0.1M까지 탈질하는데 어려움이 있어 가능한 한 탈질한 후의 질산농도를 높이거나 또는 탈질공정 자체를 거치지 않고 직접 추출공정으로 넘어가는 탈질공정 개선연구를 하고 있다. 현재 두가지 방향에서 연구가 진행되고 있는데, 첫째는 DEHPA 추출제와 비슷한 성질을 가지면서 DEHPA 보다는 높은 질산농도에서 악티늄족과 란탄족원소를 추출할 수 있는 CMPO, Zr 함침 DEHPA(이하 Zr-DEHPA로 표기) 등의 추출제에 대한 연구, 둘째는 악티늄족과 란탄족원소가 질산매질에서 +3 가 상태로 존재하는데 이를 +4 가 또는 +6 가로 산화시켜 2M 질산농도에서도 추출이 가능하도록 금속이온의 산화상태 조절 및 선택적 추출방법에 대해 연구하고 있다. 본 연구목적에 응용할 수 있는 분리방법으로 Am(III) → Am(IV)/Am(VI)의 산화 및 선택적 추출방법이 개발되고 있는데 이 방법은 산화제 또는 전기화학적 방법으로 Am의 산화상태를 조절한 후 Am을 선택적으로 용매추출하는 방법이다 [2 ~ 9]. 대표적인 산화제인 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 는 촉매제 AgNO_3 를 사용할 경우 묽은 질산용액에서 Am(III) → Am(VI) 효과적으로 산화시킬 수 있으며, 전기화학적 방법의 경우 촉매제 AgNO_3 및 착화제 $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 를 사용하여 전기화학적인 방법으로 Am(VI)을 얻을 수 있다. Am과 희토류 원소를 상호분리 할 때 Am을 +3가 이상으로 산화시킨 다음 4가 및 6가의 악티늄족원소를 잘 추출하는 추출제로 Am을 용매추출 하면 Am 만을 선택적으로 추출하고 비추출성의 희토류 원소는 수용액상에 남아 있게 되므로 Am과 REs를 상호 분리공정을 단순화시킬 수 있다. 지금까지 알려진 바에 의하면 HLLW에 함유되어 있는 성분원소중에서 Am, Np 및 Ce이 산화되어 추출제에 추출되어 회수된다. 그 이유를 살펴보면 Am(IV)/Am(III)의 표준 산화-환원 전위는 2.18V이고, Am(VI)/Am(III)의 표준 산화-환원 전위는 1.694V로서 Np(VI)/Np(V)의 표준 산화-환원 전위 1.13V 보다 훨씬 크기 때문이다. 그러므로 Np 및 Am은 산화상태를 조절함으로써 희토류 원소 및 핵분열생성물로부터 분리할 수 있다. 그러나 RE 중에서는 Ce(IV/III)의 표준 산화-환원 전위가 1.70V이며 Ce(III) 만이 Ce(IV)로 산화되므로 TBP 같은 추출제에 Np 및 Am와 동반 추출된다. 이와같이 동반 추출된 Ce는 필요한 경우에 후속 역추출공정에서 H_2O_2 HAN과 같은 환원제로 환원시켜 분리할 수 있다. 따라서 본 연구팀은 방사성

폐액에 함유되어 있는 Am의 산화상태를 조절하는 공정과 산화된 Am을 효과적으로 추출할 수 있는 여러 가지 추출제에 대해 실험과 Am의 산화상태조절에 수반된 제반 문제점에 대해 실험하기 위해 Am 산화시 동반 산화되는 Ce에 대해 1차적으로 실험 목표로 선정하였다.

본 연구에서는 Am(III)의 산화 및 추출연구에 대한 1 단계 연구로서 Ce(III)의 산화조건과 DEHPA, Zr-DEHPA 및 TBP 추출제에 의한 Ce(IV)과 Eu(III)의 상호분리에 대한 실험결과를 논하였다.

2. 실험

2.1. 시약

추출제 DEHPA, n-dodecane, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 는 AgNO_3 는 Merck 시약, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 는 Aldrich 시약 그리고 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 는 Soekawa 시약을 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 그리고 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 는 수용상에서 불안정하여 분해되므로 고체시약을 직접 사용 또는 용액을 사용할 경우에는 실험할 때마다 새로 만들어 즉시 사용하였다.

2.2. 추출제 제조 및 전처리

1) 1M DEHPA/dodecane

1M에 해당하는 DEHPA를 부피 플라스크에 취한 후 dodecane으로 표선까지 채운다. 그리고 DEHPA는 시약급을 전처리과정없이 그대로 실험에 사용한다.

2) Zr- 1M DEHPA/dodecane ($\text{Zr}=19.18\text{g/L}$)

1M의 DEHPA/dodecane 용매와 0.167M Zr의 1M H_2SO_4 용액을 제조 한 다음, 이들 두 용액의 부피비가 1:1이 되도록 분별 깔대기에 취한 후 진탕기에서 진탕하여 Zr이 유기상으로 추출되어 평형이 이루어질 때까지 추출한 다음 방치하여 유기상과 수용상을 각각 분리한다. 분리된 유기상을 0.5M의 질산 용액으로 2회 연속 세척한 다음, 상분리 여과지(watman, IPS)로 잔유 수분을 여과하여 제거한 후 이를 추출제(Zr-DEHPA)로 사용하였다. 그리고 Zr-DEHPA 내의 Zr 함량은 Zr을 추출한 1M의 황산용액과 0.5M의 질산 세척용액 내의 Zr 농도를 분석한 결과로부터 계산한 결과 Zr 농도는 19.18g/L 였다. Zr - 1M DEHPA/dodecane에 대한 구조분석으로 I.R. 및 Raman 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 본 실험에서 사용하는 질산, DTPA 용액, 역추출제 및 용매재생제에 대한 Zr-DEHPA의 안정성 시험은 황산매질에서 합성한 Zr - 1M DEHPA/dodecane를 사용하여 추출제인 Zr-DEHPA를 실제 실험과 동일한 조건에서 실험한 후 Zr-DEHPA의 분해생성물인 Zr 농도를 측정하여 화학적 안정성을 시험한 바 있다[10].

3) 1M TBP/dodecane

1M에 해당하는 TBP를 부피 플라스크에 취한 후 dodecane로 표선까지 채운다. 그리고 질산매질에서 사용하므로 실험조건과 동일한 농도의 질산용액과 1:1 부피비로 분별 깔대기에 취한 후 흔들어서 전처리(pre-equilibrium) 한 후 유기상을 분리하여 실험에 사용하여 실험과정에서 TBP가 HNO_3 를 추출하는 성질로 인한 질산농도 변화에 대한 영향을 제거하였다.

2.3. 기기 및 분석

산화실험은 물중탕기(창신과학, 모델 C-WB)를 사용하고, 추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기 (Jeio tech, 모델; SI-900R)를 사용하였다. 용액의 pH는 Orion사의 pH meter(모델: 960)로 측정하였다. Ce(IV)의 분석은 Orion사의 자동분석기(모델: 960)와 백금 redox 전극(orion model: 9778BN)을 사용하였다. 분석은 1N H_2SO_4 용액 50ml에 Ce 분석 시료용액을 일정량 취한후 0.01M Fe의 1N H_2SO_4 용

액으로 적정하였다[10], 그리고 필요한 경우에 자외-가시선 분광기(Shimadzu, model UV-160)로 410nm 에서 Ce(IV) 농도를 분석하고, 또한 UV-visible 스펙트럼도 측정하였다. Ce, Eu, Nd 및 Zr의 농도 분석은 유도결합 플라즈마 원자방출 분광기(Jobin Yvon, model: JY 38 plus)로 분석하였다.

2.4. 실험

Ce(III), Eu(III)의 산화실험은 Ce(III)/Eu(III), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 와 AgNO_3 , HNO_3 용액을 실험조건에 따라 유리용기(vial)에 취한 후 온도조절이 가능한 물 중탕(water bath)에서 실험하였다. 그리고 Ce(III)/Eu(III)의 산화 및 추출실험은 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 와 AgNO_3 , HNO_3 용액 그리고 추출용매를 실험조건에 따라 유기상과 수용상의 부피비가 1:1이 되도록 유리용기에 취하고 진탕기를 사용하여 충분한 평형이 이루어질 때까지 실온에서 추출한 후 이를 방치하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. 그리고 유기상과 수용상의 일정량을 취하여 유도결합 플라즈마 원자방출 분광기로 각 원소의 총 농도를 분석하고 Ce(IV)의 분석은 Orion사의 자동분석기(모델: 960)와 백금 redox 전극(orion model: 9778BN)을 사용하였다. 그리고 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 는 수용액에서 불안정하여 분해되므로 고체의 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 직접 사용하거나 또는 용액을 사용할 경우에는 실험할 때마다 새로운 용액을 만들어 즉시 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ce(III)의 산화

Ce(III) \rightarrow Ce(IV) 산화에 사용되는 산화제는 oxalate, Fe(II), Cr(III), Sn(II), Hg(I), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 그리고 U(IV) 등 여러가지 물질을 들 수 있으나 그 중에서도 본 실험에서 사용한 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 는 Ce를 정량적으로 산화시킬 수 있는 충분히 높은 산화전위를 가지며, 유기용매와 반응속도가 상당히 느리며, 내방사성이 좋은 성질을 가지고 있다. 그리고 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 는 촉매인 AgNO_3 와 같이 사용하면 묽은 질산용액에서 Ce(III) 뿐만 아니라 Am(III)을 정량적으로 산화시킬 수 있는 효과적인 산화제로 알려져 있어 향후 연구 예정인 탄탄족원소와 악티늄족원소의 상호분리에 사용할 수 있어 산화제로 선정하였다[12].

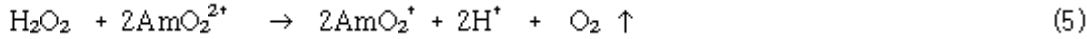
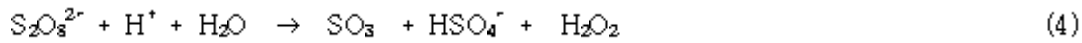
3.1.1. 질산농도 영향

질산농도 1M~3M 범위에서 질산농도 변화에 대해 Ce(III) \rightarrow Ce(IV)의 실험한 결과는 Fig. 1과 같다. 1M HNO_3 , 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.01M AgNO_3 일 때 Ce(III) \rightarrow Ce(IV)의 정량적인 산화가 가능하였으나 HNO_3 농도가 증가에 비례하여 Ce(VI)의 생성율도 감소하였다. 그리고 질산매질에서 Ce(III) 용액은 무색이고 Ce(IV) 용액의 색은 황색을 나타내므로 Ce(III)의 산화반응이 진행되는 정도를 육안으로도 쉽게 예측할 수 있었다. 질산용액에서 산화제 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 와 촉매 AgNO_3 에 의한 Am의 산화 메커니즘에 대한 연구결과는 많이 발표되어 있는 반면에 방사성폐기물의 소멸처리를 위한 군분리 관점에서 Ce에 대한 연구는 Am의 연구에 비하여 단편적이고 정성적인 연구결과가 발표되어 있다. 그러나 Am에 대해서도 산화반응에 대한 연구가 많이 되고 있음에도 불구하고 Am에 대해 제시된 산화반응 메커니즘에 대해 명확한 이론이 확립되어 있지 않은 실정이다. 따라서 현재까지 Am에 대해 제시된 산화반응 메커니즘을 근거로 하여 Ce의 산화 메커니즘을 유추하여 보면 Ce^{3+} 이온이 식 (1)과 (2)에 의해 생성된 SO_4^- 와 OH 에 Ce^{4+} 이온으로 산화하는 메커니즘 [4]과 식 (3)에 의해 생성된 Ag^{2+} 에 의해 Ce^{4+} 이온으로 산화하는 메커니즘 [9]으로 정리할 수 있으며 Ce과의 산화반응에 대해서는 향후 추가적인 고찰이 요구된다.

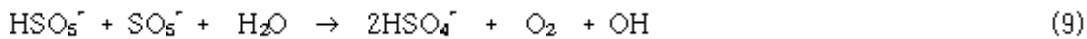


HNO_3 농도가 증가할수록 Ce(IV) 생성량이 감소하는 것은 Am의 경우 [9]와 마찬가지로 다음 반응과 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 가 분해되어 생성되는 H_2O_2 가 산화 생성된 Ce(IV)을 다시 Ce(III)로 환원시키기 때

문으로 설명이 가능하다고 보지만, 한편으로 H₂O₂ 생성여부에 대한 Kamoshida[4]의 반론도 제기된 바 있다.



식(6) ~ (10)의 반응식들은 용액의 산도에 따른 S₂O₈²⁻의 분해과정에 대한 주 경로에 대한 가능성을 나타낸 것이다[4].



산성용액에서 S₂O₈²⁻는 식 (1)에 의한 열반응과 식 (2)의 Ag⁺의 촉매반응과 식 (6)의 H⁺의 촉매반응에 의해서 분해된다. 식(6)과 (7)을 보면 H⁺은 S₂O₈²⁻과 반응하여 HS₂O₈⁻를 생성하며 이들은 각각 Ce의 산화나 환원에 관여할 화학종을 생성하지 않는다. 산화 반응기와 산화반응은 높은 질산농도에서 억제되는 것으로 보인다.

3.1.2. (NH₄)₂S₂O₈ 농도 영향

질산농도 1M, 온도 20℃와 60℃에서 (NH₄)₂S₂O₈ 농도를 0.05M ~ 0.4M까지 변화시켜 Ce(III)→Ce(IV)의 산화실험 결과는 Fig. 2와 같다. 실험결과 (NH₄)₂S₂O₈ 농도가 증가함에 따라서 Ce(IV) 생성율이 증가하였으며 온도가 높을수록 Ce(IV) 생성량도 증가하였다. 그러나 온도의 영향은 반응시간을 길게 하면 Ce(IV) 생성율이 증가하는 것으로 볼 때 반응속도를 빠르게 하는 효과가 크다고 판단된다. 그리고 동일한 질산농도에서는 (NH₄)₂S₂O₈ 농도가 증가함에 따라서 Ce(IV) 생성율도 증가하였으며, 이를 HNO₃ 농도 변화에 대한 0.1M, 0.2M, 0.3M (NH₄)₂S₂O₈인 조건에서의 Ce(IV) 생성율을 도시하여 보면 각각의 (NH₄)₂S₂O₈ 농도에 대한 Ce(IV) 생성율의 변화곡선이 오른쪽으로 전이(shift) 되는 현상을 보이고 있다. 따라서 이와같은 실험결과는 (NH₄)₂S₂O₈이 질산과 반응하여 분해된다는 기존의 해석[4]으로 설명할 수 있다. 그리고 S₂O₈²⁻ 이온은 Ag⁺를 Ag²⁺로 산화시키고 Ag²⁺는 Ce(III)을 Ce(IV)로 산화시키는 역할도 한다[9]. Am의 경우에서 보는바와 같이 (NH₄)₂S₂O₈ 농도를 증가시키면 높은 질산용액에서도 Am의 산화가 가능하지만 (NH₄)₂S₂O₈ 농도가 증가될 경우에 두 가지 부작용이 지적되고 있다. 첫째는 Am 산화과정에서 (NH₄)₂S₂O₈는 분해되어 SO₄²⁻ 이온이 생성되며, 생성된 SO₄²⁻은 Am(VI)과 착물을 형성하여 Am(VI)의 추출반응과 경쟁반응에 의해 결과적으로는 Am(VI)의 분배계수를 감소시키게 된다[4]. 둘째는 다량의 (NH₄)₂S₂O₈를 사용할 경우 폐액의 황산염 농도가 증가된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 착화제로 K₁₀P₂W₁₇O₆₁ 등을 사용하여 (NH₄)₂S₂O₈ 농도를 감소시키는 방법이 제시되어 있다. 실제로 산화 가조절 및 선택적 추출에 의한 란타늄족원소와 악티늄족원소의 상호분리에서 K₁₀P₂W₁₇O₆₁ 착화제를 사용할 경우 Ce(IV)과의 착물을 형성하는 K₁₀P₂W₁₇O₆₁의 소모량을 줄이기 위하여 Ce(IV)을 우선 제거한 후 K₁₀P₂W₁₇O₆₁을 사용하여 Am의 선택적 추출 및 분리공정이 개발되고 있고 있어 [2, 3, 6], 향후 K₁₀P₂W₁₇O₆₁ 착화제의 영향에 대해서도 고려해야 한다.

3.1.3. AgNO₃ 농도 영향

1M HNO₃, 0.1M (NH₄)₂S₂O₈, 75℃에서 Ce(III)→Ce(IV)의 산화에 미치는 AgNO₃ 농도 영향은 Fig. 3과 같다. AgNO₃ 농도가 10⁻⁴M에서 0.01M AgNO₃이 될 때까지 Ce(IV)의 생성량이 증가하다가 그 이상 농도에서는 Ce(IV) 생성량이 오히려 감소하고 있다. 그리고 AgNO₃ 농도가 0.01M 이상에서는 AgNO₃ 용액이 산화되면서 Ag²⁺에 의한 진한 갈색으로 변색되었다. 그러나 온도가 높아지고 시간이 지나면

Ag^{2+} 이온은 물에 의해 다시 환원되어 갈색이 사라지는 현상을 나타내었다. 이 실험결과를 보면 $AgNO_3$ 가 산화되어 생성되는 Ag^{2+} 는 반응속도가 매우 빠른 산화제로서 $S_2O_8^{2-}$ 와 같이 반응속도가 느린 강한 산화제의 촉매[12]로 사용한 것과 같이 본 실험결과에서도 Ag 이온이 $Ce(III)$ 산화에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. $AgNO_3 > 0.01M$ 에서 $Ce(IV)$ 생성량이 감소하는 이유는 $S_2O_8^{2-}$ 가 $Ce(III)$ 산화반응에 관여되기 보다는 반응속도가 빠른 일련의 Ag^+ 촉매반응에 의해 $S_2O_8^{2-}$ 가 소모되기 때문으로 보고 있다 [4].

3.1.4. 온도 영향

Fig. 4는 $1M HNO_3$, $0.1M (NH_4)_2S_2O_8$, $0.01M AgNO_3$ 에서 $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$ 의 산화에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것으로 온도가 $20^\circ C$ 에서 $60^\circ C$ 영역에서는 온도가 증가할수록 동일한 시간동안에 생성되는 $Ce(IV)$ 양이 증가하는 양상을 나타내고 있으며 그 이상온도에서는 약간 감소하고 있다. $6.2M HNO_3$ 용액에서 $Ce(III)-Ce(IV)$ 교환에 필요한 활성화에너지는 $11.7 \pm 0.8 Kcal/mole$ 이라고 발표된 바 있다 [12]. 본 실험에서 반응물의 농도 및 성질과 촉매로 $AgNO_3$ 를 사용한 조건에서 온도의 영향을 보면 $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$ 의 산화시킬 때 반응속도는 반응을 일으키기에 충분한 에너지를 가지는 분자들의 분율이 온도의 함수이므로 $Ce(IV)$ 생성량이 증가된다고 볼 수 있다.

3.1.5 반응속도 영향

Fig. 5는 $2M HNO_3$, $0.1M (NH_4)_2S_2O_8$, $0.01M AgNO_3$ 조건에서 $20^\circ C$, $40^\circ C$, $70^\circ C$ 일 때 $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$ 의 산화거동에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것으로 온도가 $20^\circ C$ 에서 $70^\circ C$ 영역에서는 온도가 증가할수록 $Ce(IV)$ 산화 반응속도가 증가하고 있다. Fig. 6은 $1M HNO_3$, $0.01M AgNO_3$, $20^\circ C$ 조건에서, $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도가 $0.04M$, $0.1M$, $0.2M$ 일 때 $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$ 의 산화거동에 미치는 $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도에 대한 실험결과 $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도가 증가할수록 $Ce(IV)$ 산화 반응속도가 증가하고 있다. 그리고 $0.1M (NH_4)_2S_2O_8$, $0.01M AgNO_3$, $20^\circ C$ 조건에서 HNO_3 농도가 $1M$, $2M$, $3M$ 일 때 $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$ 의 산화거동에 미치는 HNO_3 농도의 영향에 대한 실험결과를 보면 질산농도가 증가할수록 $Ce(IV)$ 산화 반응속도가 감소하고 있다. 이와같은 HNO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$ 가 반응속도에 미치는 영향에 대한 실험결과를 바탕으로 $Ce(III)$ 을 $Ce(IV)$ 의 산화용액을 만든 후 바로 용매추출실험에 사용하였다. 그러나 산화된 $Ce(IV)$ 의 $C(III)$ 으로 환원반응에 대한 $Ce(IV)$ 의 안정도에 대한 실험은 하지 않았다.

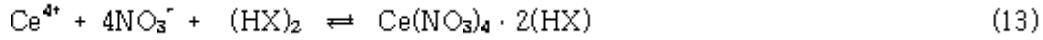
3.2. $Ce(IV)$, $Eu(III)$ 의 추출

3.2.1 DEHPA에 의한 추출

$Ce(III)$ 및 3가 희토류원소는 pH가 $1 \sim 4$ 일 때 DEHPA 추출제에 의해 99% 이상 정량적인 추출이 가능하지만, 질산농도가 $1M$ 이상 증가되면 $Ce(III)$ 및 3가 희토류원소의 추출율은 20% 미만으로 급격히 감소하게 된다 [1]. 그러나 $1M HNO_3$ 에서 $Ce(III)$ 을 $Ce(IV)$ 로 산화시킨 다음 $1M DEHPA$ 로 추출하였을 때 $2M \sim 8M$ 의 높은 질산농도에서도 $Ce(IV)$ 의 추출율은 98% 이상 Eu 추출율은 1% 미만 이었다. 이와 같은 실험결과로부터 Ce 와 Eu 의 상호분리가 가능하다고 판단된다. Saha [14]에 의하면 DEHPA 추출제의 경우 질산농도가 낮을수록 추출이 잘 되는 $Ce(III)$ 와는 반대로 $Ce(IV)$ 추출에 있어서는 질산농도가 $0.01M$ 이하에서 추출이 잘 되다가 약 $1M$ 일 때 추출율이 최소가 되며, $1M \sim 8M$ 영역에서는 질산농도에 비례하여 질산농도가 증가할수록 추출율이 증가한다는 실험결과를 발표한 바 있다. 지금까지 알려진 바에 의하면 질산농도가 $5M$ 이상인 영역에서 정량적인 $Ce(IV)$ 추출이 가능하며, 질산농도가 $6.5M \sim 8M$ 영역에서 최대 추출율을 나타낸다 [14 ~16]. 질산농도 $1M$ 영역에서의 추출은 다음과 같은 이온교환 메커니즘에 의해 일어난다.



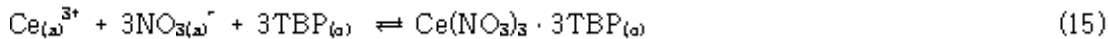
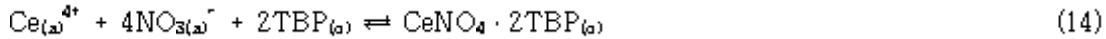
질산농도가 증가될수록 Ce(IV) 추출율도 점점 증가되는데 질산농도가 높아지면 추출 메카니즘은 다음과 같이 용매화 추출반응이 일어난다.



이와같은 실험결과를 근거로 효과적인 Ce(IV)의 추출 및 역추출 조건을 보면 Ce(IV)을 8M 질산매질에서 추출하여 1M의 질산용액으로 역추출하면 효과적이다. 그러나, 본 실험에서는 추출용매에 추출된 Ce(IV)을 30% H₂O₂/ 6~8M HNO₃으로 역추출한 결과 Ce(IV)→Ce(III) 상태로 환원되어 1회에 98% 이상 역추출되므로 정량적인 역추출이 가능하였을 뿐만 아니라 Ce(IV) 상태로 역추출하는 것 보다 훨씬 효과적이었다. 그리고 고준위 방사성 실험액에서는 Ce(III) 산화제가 방사선에 의해 분해되는 문제점이 제기되어 있다는 사실을 고려하여야 한다 [12].

3.2.2 TBP에 의한 추출

2M 질산용액에서 Ce(III)을 Ce(IV)으로 산화시킨 용액에 대하여 1M TBP 추출제로 추출한 결과 DEHPA 및 Zr-DEHPA 추출제의 추출율이 98% 이상인데 비하여 추출율이 59%로 낮았으며 Eu 추출율은 1% 미만이다. TBP 추출제로 질산매질에서 Ce(III) 및 3가 희토류 원소를 추출하기 위해서는 보통 TBP 농도, 질산농도 및 염석제의 농도가 높을수록 추출이 잘 되며 또한 금속원소의 산화도가 높을수록 추출율이 증가하는 일반적인 경향 [17]과 마찬가지로 본 실험결과도 1M TBP, 1M~2M 질산농도 조건에서는 Ce 추출율이 낮았으나 Ce(III)에 비하면 추출율이 상당히 높다는 것을 알 수 있었으며 [17], 질산농도가 증가함에 따라서 Ce(IV)의 추출율도 증가하였으나 DEHPA 및 Zr-DEHPA 추출제에 비하면 Ce(IV)의 정량적인 추출을 위해서는 100% TBP를 사용하여 다단 추출방식에 대한 추가적인 실험이 필요하다고 판단되었으나 Am의 경우 TBP 추출제에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 그리고 발표된 TBP의 추출 메카니즘은 금속-TBP의 공유결합에 의한 추출반응이 일어난다 [17~18].

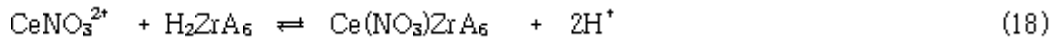
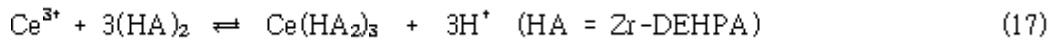


질산용액에서 TBP는 금속이온 뿐만 아니라 다음과 같이 HNO₃도 추출한다. 따라서 TBP 추출제는 실험에 미치는 질산영향을 배제하기 위해서 실험조건과 동일한 질산용액과 선 평형(pre-equilibrium) 처리 과정이 요구된다.



3.2.3 Zr-DEHPA에 의한 추출

Zr-DEHPA 추출제는 DEHPA 추출제와 추출특성은 유사하나 높은 질산농도에서도 3가의 란탄족 원소, 악티늄족 원소를 추출하는 특성을 갖는다 [10]. Ce(IV) 추출실험 결과 Zr-DEHPA는 DEHPA 추출제와 유사한 추출율 및 역추출율을 얻었으나 Eu에 대해서 추출율이 DEHPA 보다 높았다. 이때 Ce의 추출 반응식은 다음과 같다.



3.2.4 역추출

H₂O₂ 농도를 5% ~ 30% 까지 변화시켰을 때 Ce의 역추출율은 H₂O₂ 농도에 비례하여 증가하였다. 그러나 H₂O₂가 20% ~ 30% 범위에서는 Ce의 역추출율 99% 이상, Eu는 1% 미만으로 비슷하였다.

4. 결론

방사성 액체폐기물에 함유되어 있는 Ce(III) → Ce(IV)의 산화조건과 용매추출법에 의한 선택적 추출특성에 대하여 실험하였다. (1) 1M HNO₃, 1.5M (NH₄)₂S₂O₈, 0.01M AgNO₃ 일 때 Ce(III) → Ce(IV)의 정량적인 산화가 가능하였으나 HNO₃ 농도가 증가에 비례하여 Ce(VI)의 생성율도 감소하였다. (2) (NH₄)₂S₂O₈ 농도가 증가할수록 Ce(VI)의 수율은 증가하였으나 질산농도, 온도, AgNO₃ 농도 및 추출시 금속이온과의 경쟁반응, 폐액중 황산염 증가에 의한 영향을 고려할 때 본 실험에서는 0.1M 이 적절한 농도로 나타났다. (3) AgNO₃ 농도가 증가할수록 Ce(VI)의 수율은 증가하였으며 0.2M에서 최대값을 나타내었다. 1M HNO₃ 용액에서 0.1M (NH₄)₂S₂O₈, 0.01M AgNO₃ 일 때 Ce(VI)의 생성율은 98%였다. (4) 반응온도가 높을수록 반응속도는 빠르므로 온도에 비례하여 Ce(VI)의 생성속도도 증가하였으며, 질산농도, 온도, AgNO₃ 농도, (NH₄)₂S₂O₈ 농도에 의한 영향을 고려하여야 한다. (5) Ce의 추출율은 Ce(IV) 생성량에 비례하였으며 1M 질산농도에서 Ce(III)/Eu(III)를 산화시킨 후 1M TBP, 1M HDEHP, 1M Zr-DEHPA로 추출하였을 때 각각의 추출제에 대한 Ce의 추출율은 1M Zr-DEHPA ≥ 1M HDEHP > 1M TBP의 순서로 나타났다. H₂O₂ 농도를 5% ~30% 까지 변화시켰을 때 Ce의 역추출율은 H₂O₂ 농도에 비례하여 증가하였다. 그러나 H₂O₂가 20% ~30% 범위에서는 Ce의 역추출율이 거의 비슷하였다.

참고문헌

1. Yoo J. H 등, 장수명핵종 소멸처리 기술개발(군분리공정 기술개발), KAERI/RR-1632/95, (1995)
2. J. M ADNET, CEA-R-5615 (1992)
3. N. Haraguchi, Y. Okaue, T. Isoue, and Y. Matsuda, Inorg. Chem, 33, 1015 (1994)
4. M. Kamoshida, T. Fukasawa, and F. Kamamura, 32(8) pp. 779-786 (1995)
5. M. Kamoshida and T. Fukasawa, J. Nucl. Sci. & Technol., 33(5) pp. 403-408 (1996)
6. J.M. Adnet, L. Donnet, D. Chartier, P. Bros, N. FAure, and Ph. Brossard, Global '97, p.592 (1997)
7. R. G. Finke, M. W. Droege and P. J. Domaille, Inorg. Chem., 26(23) 3886 (1987)
8. M. Kamoshida, T. Fukasawa and F. Kawamura, J. Nucl. Sci. & Technol., 35(3) p. 185 (1998)
9. C. Musikas, M. Germain, and A. Batheller, "Americium-curium separation by means of selective extraction of hexavalent americium using a centrifugal contactor" in Actinide Separations, J.D. Navratil and W.W. Schultz (ed), pp. 157-173, ACS symposium series 117, American chemical society, washington D.C. (1980)
10. Yang H, B et al, J. of Korean Ind. & Eng. Chem, 8, 1006 (1997)
11. I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, and S. Bruckenstein (eds), "Quantitative chemical analysis", chap. 35 (oxidation-reduction titrations), Collier-Macmillan Ltd., London (1971)
12. L.A. Bray and F.P. Roberts, "separation of trivalent rare earths from cerium", HW-78987 (1963)
13. Anil K. De(ed.), Chap. 9 in Solvent extraction of metals, Van Nostrand Reinhold Co., London (1970)
14. B. Saha et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 214, 17 (1996)
15. D. P.F. Peppard, G. W. Mason, and S.W. Molin, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, pp. 141 (1957)
16. T.A. Butler and E. E. Ketchen, Industrial and engineering Chemistry, 53(8), 651 (1961)
17. W.W. Schulz et al (eds) "Science and technology of tributyl phosphate, Vol III, CRC, (1990)
18. D. F. Peppard, W.J. Driscoll, R.J. Sironen, and S. McCarty, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, p. 326 (1957)