

질산계에서 Rhenium 추출에 미치는 공존원소의 영향

Effect of co-existing elements on the Rhenium extraction  
in the nitric acid system

이일희, 김광욱, 임재관, 양한범, 유재형

한국원자력연구소  
대전광역시 유성우체국 사서함 105호

요 약

본 연구는 방사성 모의용액 내 공존하고 있는 각 원소가 Re의 추출에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 TBP에 의한 Re 추출을 수행하였다. Re의 추출율( $E_{Re}$ )은 질산농도 1M까지는 질산농도 증가에 따라 증가하다가, 1M 이후에서는 상당량의 질산이 추출되어 Re의 추출에 이용될 자유 TBP의 농도가 감소하여 급격히 감소하였다. 2M의 질산, 30% TBP에서 약 16.5% 정도가 추출되었다. 또한  $E_{Re}$ 는 TBP 농도에 따라서는 증가하였으나, Re의 농도에는 거의 영향을 받지 않았다. 그리고 U 또는 Zr이 각각 존재하는 경우 Re은 유기상에 추출된 U(또는 Zr)과 착물을 형성하여 추출되며, U보다는 Zr에 더 강력하게 착물을 형성하고 있음을 알 수 있었다. 반면에 U과 Zr이 함께 공존하고 있는 경우  $E_{Re}$ 는 U의 농도 변화에는 거의 영향이 없고 Zr의 농도 증가에 따라서 증가하여, Re의 추출은 Zr에만 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 마지막으로 O/A=1.5의 조건에서 Re 및 U의 추출율이 각각 44.1%, 98.1% 였고, 기타 Zr, Fe, Mo, Nd, Y, Cs, Sr 등은 약 5% 미만이 추출되었다.

Abstract

Solvent extraction of heptavalent Rhenium(Re) from the simulated solution by the tributyl phosphate in n-dodecane was studied to examine the effects of co-existing elements. The extraction yields of Re( $E_{Re}$ ) increase with concentration of nitric acid until a maximum is reached at 1M  $HNO_3$ . Above 1M  $HNO_3$ ,  $E_{Re}$  decrease rapidly because of depletion of free TBP available to extract Re due to the competition reaction of TBP and nitric acid.  $E_{Re}$  is about 16.5% at 30% TBP and 2M  $HNO_3$  and increase with free TBP concentration, and with the ratio of organic phase volume to aqueous phase volume(O/A). It has no effect with concentration

of Re. In the presence of U or Zr, it is found that Re is extracted as a complex with then in the organic phase, and Re is more strongly bound to Zr than U. In the presence of both U and Zr, however,  $E_{Re}$  increase with concentration of Zr and has no effect with concentration of U. It is also found that the extraction of Re is affected by only Zr. At O/A=1.5, the extraction yields of U and Re are about 44.1% and 98.1%, respectively, and those of Fe, Mo, Nd, Y, Cs and Sr are below 5%.

## 1. 서 론

Tc 은 반감기가  $2.13 \times 10^5$ 년이고, 자연 환경에서의 높은 이동성에 기인하여, 처분 시 안전성을 유지하기 위해서는 반드시 분리, 제거되어야 할 핵종으로 권고되고 있다. HLW(high level waste)내 Tc 함량은 약 0.015M 정도이며, 질산매질에서  $TcO_4^-$  즉, Tc(VII)로 존재하고 있다. 지금까지의 Tc 분리 연구는 U의 농도가 높은 영역(약 0.1 M 이상)에서 U의 정제도를 향상시키는 연구가 수행되었을 뿐, 본 연구계와 같이 U이 매우 적은 양(약  $10^{-3}M$  정도)이 존재하는 경우의 연구는 미미한 실정이다. 특히 본 연구팀이 수행하고 있는 균분리 공정개발 관점에서 장수명 핵종인 U과 Tc을 공추출하는 것에 대한 연구는 전무한 실정이다. 그러므로 미량의 U이 존재하는 분위기하에서 U과 Tc의 함께 추출될 수 있는 조건 설정과 이에 영향을 미치고 있는 원소들의 거동 규명이 요구되어진다. 따라서 본 연구에서는 전 연구 결과 즉, TBP(tributyl phosphate)에 의한 Tc 자체의 추출능이 매우 작음에도 불구하고 추출능이 증가되는 원인 규명과 이에 영향을 미치고 있는 원소들의 거동을 고찰하는데 주안점을 두어 수행하였다. 이를 수행하기 위하여 Tc과 화학적 성질이 유사하여 Tc의 방사화학적 실험 수행에 가장 보편적인 대체물로서 활용되고 있는 Re(질산매질에서  $ReO_4^-$  즉, Re(VII)로 존재)을 선정하여 수행하였다. 일차적으로는 단일성분계 용액을 대상으로 하여 질산농도, Re 농도, TBP 농도에 따른 영향을 고찰하였으며, 다음으로는 순차적으로 핵종을 첨가하여 즉, 이성분계, 삼성분계 및 다성분계(9 성분) 용액을 대상으로 공존하는 원소에 따른 Re의 추출 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 가. 모의 용액 및 추출용매 제조

모의용액은 본 연구의 관심 핵종인 Re에 미량의 U과 MA/RE의 대표원소로 Nd 및 Y, 알칼리금속의 Cs, 알칼리토금속의 Sr, 그리고 용매추출 전 공정에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 Zr, Mo 및 Fe 등이 함유되어 있는 9성분계로 구성하였다. 각 원소의 화학적 조성 및 농도는 Table 1과 같다. 한편 추출용매는 추출제인 TBP를 희석제인 n-dodecane과 혼합하여 추출조건에 맞는 질산용액과 평형상태가 되도록 분액 깔대기에서 진탕한 후, 유기상만 분리하여 여과지로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다

### 나. 실험방법 및 분석

모든 실험은 회분식으로 20ml 용량의 vial 에 미리 제조된 모의용액과 추출제인 TBP 및 질산을 각각의 실험조건에 맞추어 일정량씩 취한 후, 온도 및 시간 조절기가 부착된 진탕기를 이용 1 시간 진탕하여 완전히 평형이 이루어 지도록 한 후 상분리하여 수용상에 존재하는 원소의 농도를 분석하여 수행하였다.

#### 다. 화학 분석

Re, U, Zr, Mo, Nd 및 Y 농도는 ICP 에 의해, 기타 Fe, Cs 및 Sr 은 A.A 를 이용하여 분석하였으며, 질산농도는 자동 적정 분석기로 측정하여 분석하였다.

#### 다. 추출율

$$\text{추출율(\%)} = 100 \times \text{RD} / (1 + \text{RD})$$

여기서 R : O/A (organic phase volume/aqueous phase volume)

D : 분배계수(distribution coefficient :  $C_{\text{Org.}}/C_{\text{Aq.}}$  )

$C_{\text{Org.}}$  : 유기상에서의 각 원소 농도(mol/l)

$C_{\text{Aq.}}$  : 수용상에서의 각 원소 농도(mol/l)

### 3. 결과 및 토의

#### 가. Re-HNO<sub>3</sub> 계

Fig.1에는 질산농도 변화에 따르는 Re의 추출율과 유기상으로 추출된 질산의 농도 및 자유 TBP 농도가 나타나 있다. 질산이 없는 경우에는 거의 추출이 되지 않고, 질산농도 1M 까지는 질산 농도 증가에 따라 증가하다가 1M 이후에서는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 질산이 없는 상태에서 전혀 추출이 일어나지 않는 것으로 보아 Re의 추출은 TBP와는 직접적으로 결합하지 못하고, 지금까지 보고된 HReO<sub>4</sub> 형태로 추출되는 것으로 가정하였다.



여기서 밑줄은 유기상을, TBP<sub>f</sub>는 추출반응에 참여하지 않은 즉, 자유 TBP 농도를 의미한다. Re-HNO<sub>3</sub> 계의 경우 자유 TBP의 농도는  $[\text{TBP}]_f = [\text{TBP}]_i - [\text{HNO}_3] - 3[\text{HReO}_4]$  의해 계산되어 지며,  $[\text{TBP}]_i$  는 초기 TBP 농도로 30% TBP의 경우 1.1M 이다. 그리고 HReO<sub>4</sub>의 해리상수가 17.8 임을 고려하여, 수용상에서 완전히 해리된다고 가정하면 Re의 분배계수,  $D_{\text{Re-HNO}_3}$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다

$$D_{\text{Re-HNO}_3} = K_{\text{Re-HNO}_3} [\text{H}^+][\text{TBP}]_f^3 \quad (2)$$

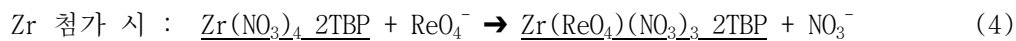
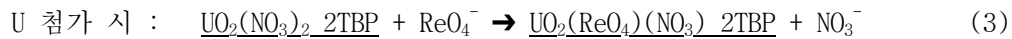
여기서  $K_{\text{Re-HNO}_3}$ 는 식(1)의 평형상수를 의미한다.

식(2)로부터 Re의 추출은 수용상에서의  $[\text{H}^+]$  농도와 유기상에서의 자유 TBP 농도 간의 경쟁반응에 의해 이루어짐을 알 수 있다. 그러므로 질산농도 1M 이하에서는 Fig.1에서 보는 바와 같이 질산이 추출된 후에도 Re을 추출할 TBP의 농도 즉, 자유 TBP 농도가 여유가 있어 질산농도의 증가에 따라 추출율이 증가되는 반면에 1M 이상의 질산에서는 질산농도 증가에 따라 상당량의 질산이 추출되고, 이로 인하여 Re의 추출에 이용될 TBP의 농도가 상대적으로 많이 감소하여 질산

농도가 증가함에도 불구하고 추출율이 급격히 감소한 것 같다. 또한 Pruett가 수행한 Tc의 추출과 비교하여 보면 추출 거동이 거의 비슷함을 확인할 수 있다. 이는 Re과 Tc이 질산매질에서 각각  $\text{ReO}_4^-$  및  $\text{TcO}_4^-$  즉, VII가의 산화가 상태로 존재하는데 기인하는 것 같다. 이외에도 질산의 농도를 약 4M 정도 까지 높여주면 TBP에 추출된 Re를 효과적으로 역추출할 수 있음을 알 수 있다. Fig.2는 Re의 농도 변화에 따르는 Re의 추출율로서 Re의 농도 증가에 따라 거의 영향이 없음을 알 수 있다. 이는 Re 농도 변화에 비해 자유 TBP 농도가 큰데 기인하는 것 같다. Fig.3은 자유 TBP 농도 변화에 따르는 Re의 추출율 및 분배계수로서, TBP 농도 증가에 따라 증가하며 1.27M(초기 50% TBP)의 경우 약 51% 정도가 추출되었다. 이는 수용상의  $[\text{H}^+]$  농도가 거의 일정한 상태에서 Re의 추출은 자유 TBP 농도에만 영향을 받고 있음을 나타내는 것으로 식(2)에 의해서도 예측할 수 있다.

#### 나. Re-x element(x : U, Zr, Mo, Fe, Nd)- $\text{HNO}_3$ 계

Fig.4에는 각각 첨가되는 원소의 농도 변화에 따른 Re의 추출율이 나타나 있다. 동일한 조건에서 Re이 단독으로 존재할 때의 추출율이 약 16.5%임을 고려할 때 Mo, Fe 및 Nd 등의 첨가는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이 경우 Re은 질산에 의해 추출됨을 보여주고 있다. 그러나 U(/Zr)이 첨가될 경우에는 농도 증가에 따라 증가하며, U 보다는 Zr이 첨가 될 시 증가 폭이 큼을 알 수 있다. 이는 앞의 원소와는 달리 Re이 U(VI) 또는 Zr(IV)와 착물을 형성하여 추출된 데 기인하는 것 같다. 그러므로 본 연구에서는 U(/Zr)이 첨가된 계에서의 Re 추출이 질산에 의한 추출과, U의 경우는 식(3), Zr의 경우는 식(4)에 의한 추출로 가정하여 수행하였다.



이 때 Re의 분배계수,  $D_{\text{Re-U}}$  및  $D_{\text{Re-Zr}}$  은 다음과 같이 각각 표현되며, 여기서  $D_{\text{Re-HNO}_3}$  은 질산계에서의 Re 분배계수로서 식(2)로 표현되며,  $K_{\text{Re-U}}$  및  $K_{\text{Re-Zr}}$ 는 각각 식(3) 및 식(4)의 평형상수 이다.

$$\text{U 첨가 시 : } D_{\text{Re-U}} = D_{\text{Re-HNO}_3} + K_{\text{Re-U}} \frac{[\underline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}}]}{[\text{NO}_3^-]} \quad (5)$$

$$\text{Zr 첨가 시 : } D_{\text{Re-Zr}} = D_{\text{Re-HNO}_3} + K_{\text{Re-Zr}} \frac{[\underline{\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}}]}{[\text{NO}_3^-]} \quad (6)$$

Fig.5는  $[\underline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}}]/[\text{NO}_3^-]$ 와  $[\underline{\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}}]/[\text{NO}_3^-]$ 에 대한  $(D_{\text{Re-U}} - D_{\text{Re-HNO}_3})$  및  $D_{\text{Re-U}} - D_{\text{Re-HNO}_3}$ 의 변화를 나타낸 것으로 U의 경우 0.93, Zr의 경우 1.08의 기울기를 얻어 상기 추출식을 만족시키고 있음을 확인할 수 있고, 절편으로부터  $K_{\text{Re-U}}$  및  $K_{\text{Re-Zr}}$ 을 각각 6.03 및 478.6을 얻었다. 이는 Re이 U 보다는 Zr에 더 강력하게 결합되어 추출됨을 보여 주는 것이다.

#### 다. Re-U-Zr- $\text{HNO}_3$ 계

Fig.6에는 U과 Zr의 농도 변화에 따르는 Re의 추출율이 나타나 있다. U의 농도 변화에는 거의 영향이 없으나, Zr의 농도 증가에 따라서는 추출율이 증가함을 알 수 있다. 특히 6g/l의 Zr이 단독으로 첨가될 때의 Re 추출율이 28.7% 인 것을 고려하여 볼 때 6g/l의 Zr에 10g/l의 U이 공존하고 있어도 Re의 추출율이 29.2% 정도로 거의 실험오차 범위에서 변화하고 있다. 이런 현상은 Re이 U와 Zr에 모두 착물을 형성하여 추출율의 상승효과를 갖고 올 것이라고 예상했던 결과를

벗어난 것으로, 미량의 U과 Zr이 공존하고 있을 때는 Re이 Zr에만 영향을 받아 추출되는 것으로 사료된다.

라. Re-U-Zr-Mo-Fe-Nd-Y-Cs-Sr-HNO<sub>3</sub> 계

Fig.7은 O/A=1 및 1.5에서의 각 원소의 추출율로서 Re과 U을 제외하고는 TBP에 대한 나머지 원소들의 분배계수 값이 0.01 이하로 매우 적는데 기인하여 거의 추출되지 않고 있고 있으며, O/A=1 에서 Re은 28.1%, U은 96.1%가 추출되었다. 이는 6g/l의 Zr이 단독으로 첨가된 경우 Re의 추출율이 28.7% 인 것과 비교하면 거의 일치하고 있어, Re 추출이 주로 Zr에만 영향을 받고 있음을 재확인할 수 있다. 그리고 O/A=1.5에서 Re 및 U의 추출율이 각각 44.1%, 98.1% 여서 U과 Re만을 공추출하여 분리한다는 본 연구의 목적을 만족시키고 위해서는 O/A 비를 1.5 정도에서 수행하는 것이 바람직하다.

#### 4. 결 론

1. Re-HNO<sub>3</sub> 계에서의 Re 추출율은 질산농도 1M까지는 질산농도 증가에 따라 추출율이 증가하다가 1M 이후에서는 급격히 감소하며, Re의 농도에는 거의 영향을 받지 않는다. 또한 TBP 농도 증가에 따라 증가하며 50% TBP 에서 51.1% 정도가 추출되었다.

2. Re-x element-HNO<sub>3</sub> 계에서의 Re 추출율은 U과 Zr이 각각 첨가되는 경우를 제외하고는 거의 영향이 없으며, U 또는 Zr이 첨가된 계에서는 Re이 유기상에 추출된 U 또는 Zr과 착물을 형성하여 U 및 Zr의 농도 증가에 따라 추출율이 증가하였다. 2g/l의 U 또는 6g/l의 Zr이 첨가되는 경우 Re의 추출율은 각각 19%, 28.7% 였다.

3. Re-U-Zr-HNO<sub>3</sub> 계에서의 Re 추출율은 U의 농도 변화에는 거의 영향이 없으나, Zr의 농도 증가에 따라서는 증가하였고, U보다 Zr에 더 강력하게 착물을 형성하고 있음을 알 수 있다.

4. 9성분계(Re-U-Zr-Mo-Fe-Nd-Y-Cs-Sr-HNO<sub>3</sub>)에서의 각 원소의 추출율은 Re과 U을 제외하고는 거의 추출되지 않으며, O/A=1.5에서 Re 및 U의 추출율이 각각 44.1%, 98.1% 였다.

**감사의 글 :** 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

1. M. Takeuchi, S. Tanaka, and M. Yamawaki, *Radiochim. Acta*, **63**, 97(1993)
2. M. Kawasaki, T. Omori, and K. Hasegawa, *Radiochim. Acta*, **63**, 53(1993)
3. E. H. Lee, K. W. Kim, et al., *J. Korean Ind. & Eng. Chem.* 9(2), 232(1998)
4. T. N. Jassim, J.O. Lljenzin, and G. Persson, *Radiochim. Acta*, **33**, 163(1983)
5. D. J. Pruettt and D. R. Mctaggart, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 2109(1981)
6. J. A. Dean, "Lange's Hand Book" 3rd Edit, McGraw Hill Book Company, (1985)
7. D. J. Pruettt, ORNL/TM-8668(1984)
8. T. N. Jassim, J. O. Lljenzin, et al., *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **2**(3), 405(1984)

9. T. N. Jassim, G. Persson, and J. O. Lljenzin, *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **2**(7), 1079(1984)
10. Z. Kolarik and P. Dressler, *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **7**(4), 625(1989)

Table 1. Chemical compositions and compounds

Element	Compound	Concentration, (M)	
		Estimate HLW	Simulated HLW
Tc		0.015	
Re	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		0.015
U	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.0076	0.008
Zr	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.069	0.066
Mo	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.069	0.069
Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0.038	0.038
Nd	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0.0434	0.043
Y	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.0084	0.008
Cs	Cs(NO <sub>3</sub> )	0.0371	0.037
Sr	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0165	0.017
H <sup>+</sup>	HNO <sub>3</sub>	2.0	2.0

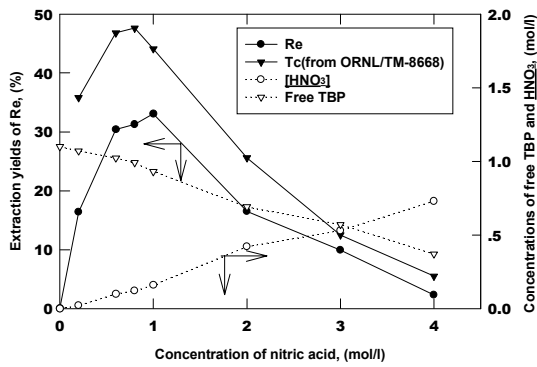


Fig. 1. Extraction yields of Re and concentrations of free TBP and nitric acid in organic phase with nitric acid concentration at 30% TBP and 0.015M Re.

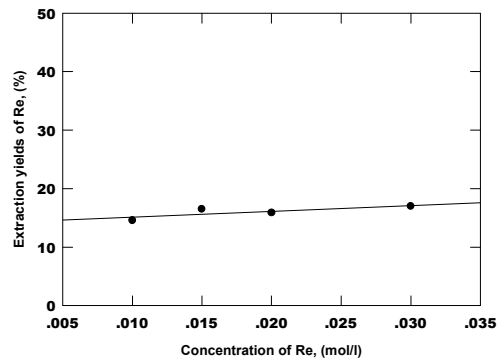


Fig. 2. Extraction yields of Re with concentration of Rhenium at 30% TBP and 2M HNO<sub>3</sub>.

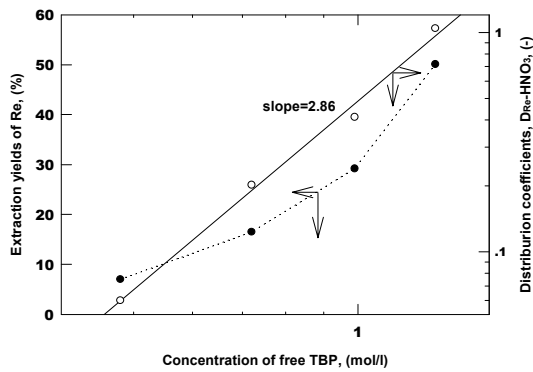


Fig. 3. Extraction yields and distribution coefficients of Re with concentration of free TBP at 30% TBP, 0.015M Re and 2M HNO<sub>3</sub>.

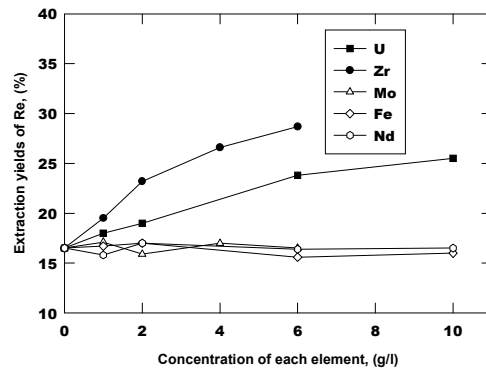


Fig. 4. Extraction yields of Re with concentration of each element in 0.015M Re-x element -2M HNO<sub>3</sub> system.

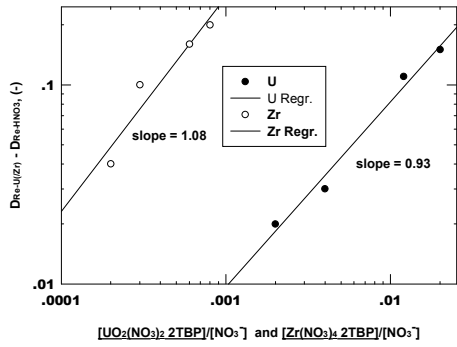


Fig. 5.  $D_{Re-U(Zr)} - D_{Re-HNO_3}$  as function of  $[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBPI]/[NO_3^-]$  and  $[Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBPI]/[NO_3^-]$

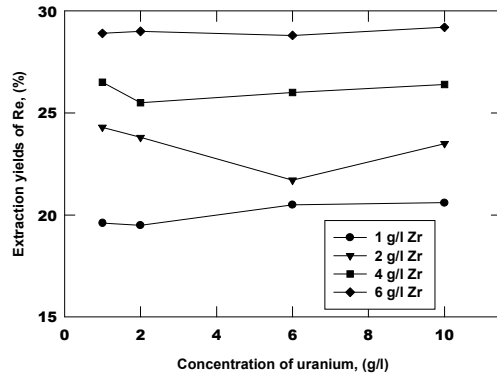


Fig. 6. Extraction yields of Re with concentration of uranium in 0.015M Re-x U-y Zr- HNO<sub>3</sub> system.

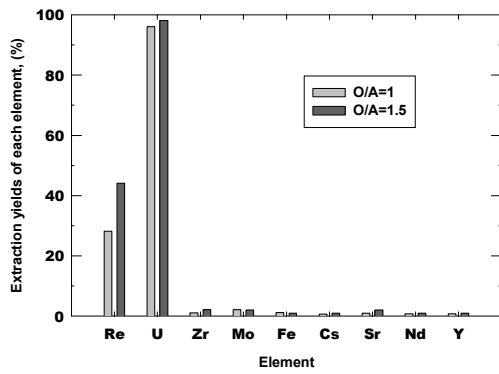


Fig. 7. Extraction yields of each element in 9 components system at O/A=1 and O/A=1.5.



