

CMPO 용매로부터 우라늄(VI)의 역추출

Stripping of Uranium(VI) from CMPO Solvent

도재범, 홍순석, 김도양, 조수행, 노성기

한국원자력연구소

요 약

미량의 우라늄을 함유하고 있는 옥살산침전 여액으로부터 우라늄을 회수하기 위하여 octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide(CMPO)로 우라늄(VI)을 추출하고, 추출된 우라늄(VI)의 역추출을 위한 연구를 수행하였다. 옥살산침전 여액으로부터 0.1 - 0.2 M CMPO(in 1.2 M TBP-dodecane)에 의하여 우라늄(VI)을 추출할 때, 1회 추출로 거의 정량적으로 추출되고, 역추출제로 1 M 옥살산 혹은 1 M 탄산나트륨을 사용할 때 2회 역추출에 의하여 우라늄의 효과적인 회수가 가능하고, 순수로 유기상을 세척하여 산을 제거한 다음 역추출할 때 회수율이 향상되었다.

Abstract

The extraction of U(VI) using CMPO from the supernatant solution from the oxalate precipitation process, which is used to recover actinides from various scrap materials or liquid wastes, was carried out for recovery of residual uranium in the supernatant solution. The uranium was extracted quantitatively by one contact with 0.1 - 0.2 M CMPO in 1.2 M tributylphosphate with dodecane diluent. Two or more contacts with 1 M oxalic acid or 1 M sodium carbonate were needed to strip efficiently the uranium. A pure water scrub, which was used to remove residual acidity from the organic phase prior to stripping, resulted in more effective stripping.

1. 서론

우라늄 스크랩으로부터 우라늄을 회수하는 전통적인 방법으로 침전회수법과 용매추출법이 있다.

전자의 경우는 오염상태가 덜한 우라늄스크랩을 산용액에 용해시켜 침전제인 옥살산이나 암모니아 등을 이용하여 우라늄을 회수하는데 주로 이용되고 후자의 경우는 오염상태가 심한 우라늄스크랩의 분리, 정제를 겸한 우라늄회수에 널리 이용되는 방법이다. 그러나 침전법에서는 그 생성물이 고체입자인 관계로 회수가 매우 편리하지만 회수율이 용매추출법에 비하여 떨어지는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 점에 착안하여 옥살산을 이용하여 우라늄을 침전법으로 회수할 때 나타나는 낮은 회수율을 CMPO를 이용하여 침전여액중의 잔존우라늄의 회수율의 증대를 기하여 침전법이 갖는 효율성과 용매추출법이 갖는 고회수율을 겸한 회수법을 개발코자 하였다. 우라늄스크랩 용해액으로부터 최적의 침전조건에서 우라늄을 회수한 후의 옥살산침전 여액의 조성은 1.83 M의 질산, 0.25 M의 옥살산 그리고 약 4 g/L의 우라늄이 잔존하는 것으로 나타났다(1). 본 연구에서는 지금까지의 연구결과들을 바탕으로(2-4) 옥살산침전 여액으로부터 우라늄을 추가로 회수하기 위하여 CMPO를 사용하여 우라늄을 추출한 다음, 역추출제로 acetic acid, oxalic acid 및 sodium carbonate를 사용하여 역추출시험을 수행한 결과 oxalic acid 및 sodium carbonate로 역추출이 가능한 것으로 나타나 역추출제 농도, 추출제 농도, 추출제에 추출된 질산농도 및 온도가 역추출에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

추출제 octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide(CMPO)는 미국 Eichrom사 제품(99.9%), dodecane은 미국 Aldrich사 제품(98%), 탄산나트륨은 일본 Ishisu사 제품(98%, Extra Pure)을 사용하고, 옥살산(99%, A.C.S. reagent), 질산 및 염산은 독일 Merck사 제품을 사용하였다. TBP(Aldrich, 98%)는 0.25 M 탄산나트륨 용액으로 2회 세척, 0.05 M 염산 용액으로 1회 세척, 증류수로 1회 세척한 다음, 상분리 여과지(Whatmann, 1PS)로 잔유 수분을 여과하여 제거한 후 사용하였으며 세척시 TBP와 각 세척용액의 부피비는 1 : 1로 하였다.

용매추출에 사용될 수용액과 같은 매질 즉, 금속원소가 제외된 동일 농도의 질산 및 옥살산 농도의 수용액과 용매를 용매추출시와 같은 조건의 혼합시간 및 온도에서 평형(pre-equilibration)에 이르도록 한후 일정량의 유기상을 취하여 용매추출실험을 수행하여 용매추출시 수용상의 질산 및 옥살산 농도가 일정하게 유지되도록 하였다.

용매추출과 역추출시 같은 양의 수용상과 유기상을 시험관에 넣어, 25 °C로 유지한 항온 진탕기에서 20 분간 진탕하여 금속이온이 평형에 도달하게 한 다음, 원심분리(3,000 rpm, 20분)에 의하여 상분리를 한 다음, 일정량의 수용상을 취하여 금속원소를 분석하고, 수용상의 처음 금속농도와 추출 혹은 역추출 한 후의 수용상의 금속 농도 차에 의하여 유기상의 금속농도를 구하였다. 예비 실험에서 추출 및 역추출시 진탕시간이 5분 이상이면 금속이온이 분배평형에 도달하는 것을 확인하였다. 수용상의 금속농도는 ICP/AES를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 우라늄의 용매추출

옥살산 침전여액에서와 동일한 질산농도 1.83 M 및 옥살산 농도 0.25 M에서, 초기 우라늄농도에 따른 0.1 M CMPO-1.2 M TBP-dodecane 및 0.2 M CMPO-1.2 M TBP-dodecane에 의한 용매 추출시 25 °C에서 분배비는 표 2와 같다. 우라늄의 농도 0.750 - 3.749 g/L 범위에서 표준편차는 평균치의 7 % 이내로 분배비는 거의 일정한 것으로 나타났다. 옥살산침전 여액은 전처리없이 그대로 사용하여도 1회 추출로 거의 정량적으로 우라늄이 추출되는 것으로 나타났다.

3.2 우라늄의 역추출

Acetic acid, oxalic acid 및 sodium carbonate를 사용하여 CMPO에 추출된 우라늄의 역추출 시험결과는 표 3과 같다. 표 3에서 보는 바와 같이 1 M 옥살산 및 1 M 탄산나트륨으로 2회 역추출로 우라늄의 회수율이 각각 약 88 %에 이르고, 1회 역추출에서 대부분 우라늄이 회수되고 3회째 역추출에서는 거의 회수 효과가 없는 것으로 나타났다. 유기상을 순수로 세척하여 산을 제거하였을때 2회 역추출시 회수율이 옥살산인 경우에는 91 % 이상, 탄산나트륨인 경우에는 96 % 이상으로 향상되었다.

1) 옥살산에 의한 우라늄의 역추출

옥살산 농도에 따른 우라늄의 분배비는 그림 1에 나타낸 바와 같다. 우라늄의 분배비는 옥살산 농도 증가에 따라 크게 감소하는 경향을 보여주고 있다. CMPO 농도에 따른 우라늄의 분배비는 그림 2에 나타낸 바와 같다. 우라늄의 분배비는 CMPO 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 보여주며 CMPO 농도 0.1 M 이하에서 1 M 옥살산으로 우라늄의 역추출이 가능한 것으로 나타나 있다. 우라늄의 추출시 0.1 M의 CMPO 농도에서도 우라늄의 추출효율이 매우 높아 우라늄의 추출 및 회수에 적용가능한 것으로 나타나고 있다. 유기상에 추출된 질산이 우라늄의 분배비에 미치는 영향은 그림 3에 나타낸 바와 같다. 유기상에 추출된 질산의 농도 감소에 따라 우라늄의 분배비는 상당히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 유기상에 추출된 질산이 우라늄의 역추출시 수용상으로 역추출되어 옥살산의 해리를 억제시킨 결과로 볼 수 있다. 옥살산의 해리 억제에 의한 옥살레이트 이온의 농도가 감소되어, 유기상으로 추출되지 않는 옥살레이트 이온이 2개 이상 배워진 우라늄의 옥살산착물 형성의 감소에 기인된 것으로 생각된다, 그림 1에서 보는 바와 같이 옥살산 농도증가에 따른 분배비의 감소도 이와 같은 이유로 생각할 수 있다. 그림 4에서 보는 바와 같이 분배비는 온도증가에 따라서 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다.

2) 탄산나트륨에 의한 우라늄의 역추출

탄산나트륨 농도에 따른 우라늄의 분배비는 그림 5에 나타낸 바와 같다. 우라늄(VI)의 분배

비는 탄산나트륨의 농도증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보여주고 있으나 그 영향은 매우 적은 것으로 나타났다. 분배비는 모든 경우 0.4 이하로 낮은 농도의 탄산나트륨으로도 우라늄의 역추출이 가능한 것으로 나타났다. 유기상의 CMPO 농도에 따른 우라늄의 분배비는 그림 6에 나타낸 바와 같다. 우라늄의 분배비는 우라늄추출시 사용된 CMPO 농도에는 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 유기상에 추출된 질산이 우라늄의 분배비에 미치는 영향은 그림 7에 나타낸 바와 같다. 유기상에 추출된 질산농도의 감소에 따라 우라늄의 분배비는 약간 감소하는 경향을 보여주고 있으나 그 영향은 매우 적은 것으로 나타났다. 그림 8에서 보는 바와 같이 온도가 30 °C 까지는 우라늄(VI)의 분배비가 약간 증가하다가 그 이상에서는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다.

4. 결론

우라늄을 옥살산침전법으로 회수한 후의 옥살산침전 여액중의 잔존 우라늄을 추가로 회수하기 위해 CMPO에 의한 우라늄의 추출 및 탄산나트륨 혹은 옥살산에 의한 역추출에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 옥살산침전여액의 전처리 없이 0.1 M CMPO-1.2 M TBP-dodecane(분배비: 61 ± 4.5)에 의하거나 0.2 M CMPO-1.2 M TBP-dodecane(분배비: 288 ± 19.4)에 의하여 잔존 우라늄의 정량적인 추출이 가능하다.

(2) 1 M 옥살산으로는 CMPO 농도 0.1 M(in 1.2 M TBP-dodecane)이하에서 추출된 우라늄의 역추출이 가능하며, 순수에 의한 유기상의 1회 세척과 2회 역추출로 91 % 이상의 우라늄회수가 가능하다.

(3) 1 M 탄산 나트륨으로는 우라늄추출에 사용된 CMPO 농도에 관계없이 우라늄의 역추출이 가능하며, 순수에 의한 유기상의 1회 세척과 2회 역추출로 96 % 이상의 우라늄회수가 가능하다.

(4) 옥살산에 의한 우라늄의 역추출은 옥살산에 역추출된 우라늄을 옥살산침전 공정으로 순환시켜 우라늄을 회수할 수 있어, 별도의 회수공정이 요구되는 탄산나트륨에 의한 역추출에 비하여 유리할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기사업의 일환으로 수행된 결과이며 저자들은 과학기술부의 연구비 지원에 감사드린다.

참고문헌

1. S. G. Rho, et al., KAERI/TR-994(1996).
2. E. P. Horwitz, et al., " The TRUEX Process - A Process for The Extraction of The Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Utilizing Modified PUREX Solvent", Sep. Sci. Technol. 23, 1191(1985).
3. J. N. Mather, et al., "Recovery of Plutonium from Oxalate Bearing Solutions Using A Mixtrue of CMPO and TBP", BARC/1993/E/013(1993).
4. B. J. Mincher, "The Separation of Neptunim from Nitric Acid using n-Octyl(Phenyl)-N,N-Diisobutylcarbamoymethylphosphine Oxide Extraction and Selective Stripping", Solvent Ext. Ion Exch. 7(4), 645(1989).

Table 1. Distribution ratio for extraction of U(VI) at 1.83 M HNO₃ and 0.25 M H₂C₂O₄ with CMPO

U cocentration (g/L)	Distribution ratio	
	0.1 M CMPO-1.2 M TBP-dodecane	0.2 M CMPO-1.2 M TBP-dodecane
0.750	62	299
1.500	67	318
2.249	63	264
2.999	58	271
3.749	53	287
Average	61 ± 4.5	288 ± 19.4

Table 2. Scrub and strip distribution ratios for CMPO loaded with U(VI)

Stripping reagent	Scrub(H ₂ O)	1st strip	2nd strip	3rd strip	Recovery(%) (1st/2nd strip)
Acetic acid, 0.5 M	-	30	7.2	3.9	15.0
Oxalic acid, 1 M	-	0.23	1.6	18	88.5
Oxalic acid, 1M	10	0.29	0.72	-	91.4
Sodium carbonate, 1 M	-	0.22	1.8	18	88.3
Sodium carbonate, 1 M	10	0.15	0.48	-	96.1

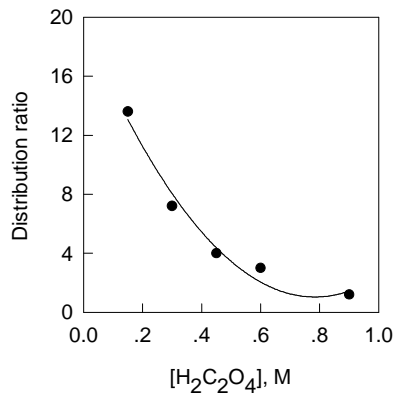


Fig. 1. U(VI) distribution ratio vs. H₂C₂O₄ concentration for stripping from 0.2 M CMPO-1.2 M TBP-Dodecane with H₂C₂O₄.

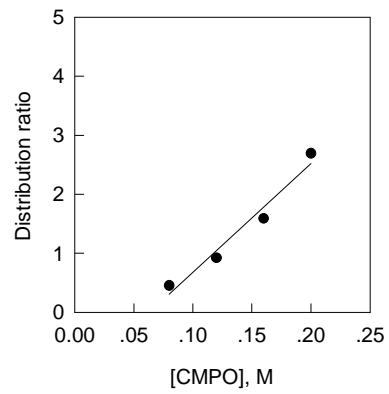


Fig. 2. U(VI) distribution ratio vs. CMPO concentration in 1.2 M TBP-Dodecane for stripping with 1 M H₂C₂O₄.

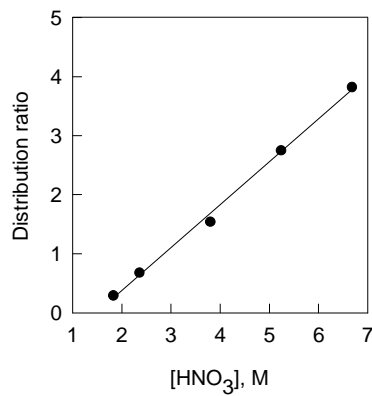


Fig. 3. Effect of extracted HNO₃ concentration in 0.1 M CMPO-1.2 M TBP-Dodecane on U(VI) distribution ratio for stripping with 1M H₂C₂O₄.

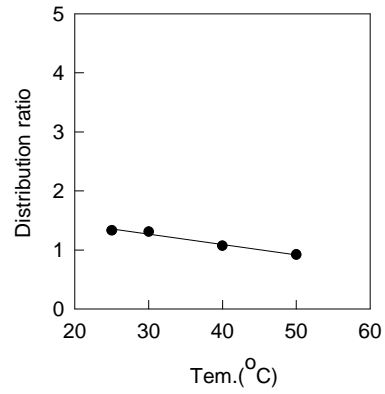


Fig. 4. U(VI) distribution ratio vs. temperature for stripping from 0.2 M CMPO-1.2 M TBP-Dodecane with 1M H₂C₂O₄.

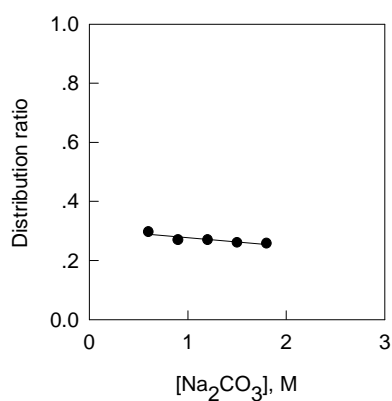


Fig. 5. U(VI) distribution ratio vs. Na₂CO₃ concentration for stripping from 0.2 M CMPO-1.2 M TBP-Dodecane with Na₂CO₃.

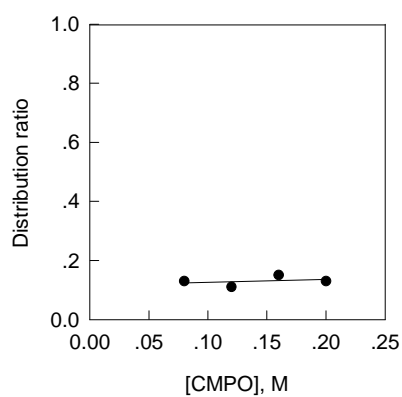


Fig. 6. U(VI) distribution ratio vs. CMPO concentration in 1.2 M TBP-Dodecane for stripping with 1.8 M Na₂CO₃.

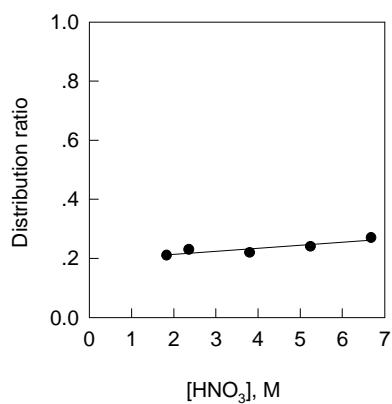


Fig. 7. Effect of extracted HNO₃ concentration in 0.1 M CMPO-1.2 M TBP-Dodecane for stripping with 1.8 M Na₂CO₃.

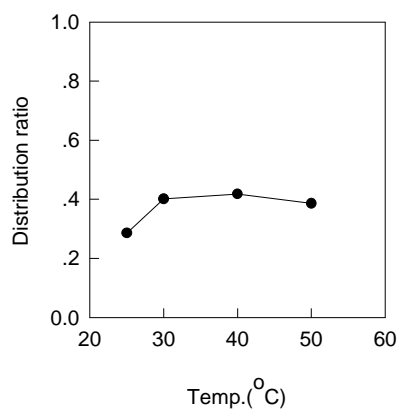


Fig. 8. U(VI) distribution ratio vs. temperature for stripping from 0.2 M CMPO-1.2 M TBP-Dodecane with 1 M Na₂CO₃.