

D₂EHPA에 의한 우라늄(VI) 추출

현 영 진*

Extraction of Uranium(VI) by D₂EHPA

Yong-Jin Hyun*

Summary

The uranium(VI) extractions with the aqueous pH, the pH concentration and the uranium(VI) concentration were carried out.

The uranium(VI) extractions to the maximum pH of 4.5 were possible.

The results of uranium(VI) extraction ($C_{U(VI)}$ 0.6~2.1 mol/m³, $C_{(HX)2,0}$ 10~10³ mol/m³, pH 0.5~2) were analyzed by the extraction constant ($K_{j,n}=4.584 \times 10^{-3}$) derived under the condition of $C_{(HX)2,0} \neq C_{(HX)2}$.

The polymerization degree(j) of uranium(VI) complex and the mol number of free D₂EHPA respectively indicated 1.

Therefore these conditions showed the uranium(VI) extraction for low loading ratio.

The results of uranium(VI) extraction ($C_{U(VI)}$ 3.0~4.2 mol/m³, $C_{(HX)2,0}$ 1~10 mol/m³, pH 2.5~4.5) were analyzed by the extraction constant ($K_{j,n}=1.202 \times 10^{-1}$) derived as the terms ($r, C_{(HX)2,0}^{-1}(2-r) C_{U(VI),1}$) considering the polymerization degrees.

The polymerization degrees of uranium(VI) complex and the mol numbers of free D₂EHPA respectively indicated 2 and 1/2.

These conditions showed the uranium(VI) extraction for high loading ratio.

Therefore they were presented as the operating ranges of uranium(VI) extraction through the liquid membrane.

서 론

착체반응을 통한 금속이온들의 용매추출은 핵연료

재처리 및 수증금속분리공정에서 상당한 발전을 가져왔고 착체액막에 의한 금속이온들의 분리·농축은 분리효과면에서 관심을 갖고 있는 분야이다. [De 등, 1970; Kertes, 1971; Komasaawa 등 1983]

* 공과대학 화학공학과(Dept. of Chem. Eng., Cheju Univ., Cheju-do, 690-756, Korea)

우라늄(VI) 추출의 연구 사례로서 3-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenol-4-Pyridine, 2-n-Butyl-2-Ethyl 10ctano-Hydroxamic Acid, Di Hexyl-N, Di Ethyl Carbamoyl Phosphate 및 D₂EHPA 등의 추출제를 통한 우라늄(VI) 추출연구가 수행되었으나 유기상에 생성되는 우라늄(VI) 착체의 조성비, 착체반응기구 및 추출평형에 대한 정량적 고찰이 빈약한 실정이다. [Tamhina와 Herak, 1976; Al-Jorrah 등, 1981; Horbitz 등, 1981]

특히, Dapax-process에 의한 우라늄(VI) 분리·농축은 많은 양의 추출제와 복잡한 부대시설을 요하는 문제점을 갖고 있다고 지적되었다.

따라서 본연구는 수용상 pH, D₂EHPA 농도 및 우라늄(VI) 농도에 따라 생성우라늄(VI) 착체의 조성비, 중합도, 착체반응기구, D₂EHPA의 킬레이트링 리간드로서의 역할 및 추출상수등을 규명하여 액막에 의한 우라늄(VI) 추출해석의 기본자료로 활용할 뿐만아니라 액막에 의한 우라늄(VI) 추출의 조업범위를 제시하는 것이다.

재료 및 방법

pH미터와 온도계가 부착된 항은 추출셀에서 우라늄(VI) 수용상 50ml를 500r. p. m으로 교반시키면서 수용상 pH변화가 없는 시점을 평형으로 간주하여 두 상을 분리한후 수용상 우라늄(VI) 농도를 U·V (shimazu, UV₍₂₀₋₀₁₎)로 분석하였다.

유기상 우라늄(VI) 농도는 황산으로 역추출하여 측정하였다.

우라늄(VI)의 pH변화에 따른 침전성을 확인하기 위해 pH변화에 따른 우라늄(VI) 수용상과 D₂EHPA가 없는 Xylene상을 500r. p. m으로 20분간 교반후 수용상 우라늄(VI) 농도를 분석하였다.

추출제로 D₂EHPA(Tokyo. Chem. LTd.) 용매로서 Xylene(Telda Co. U. S. A) 유화제로서 Span 80 (Yakuri Pure Chemical Co. Japan)을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 수용상 pH변화에 따른 우라늄(VI) 농도변화

추출제가 없는 유기상과 우라늄(VI) 수용상을 교반하여 수용상 pH변화에 따른 수용상 우라늄(VI) 농도변화를 Fig. 1에 나타내었다.

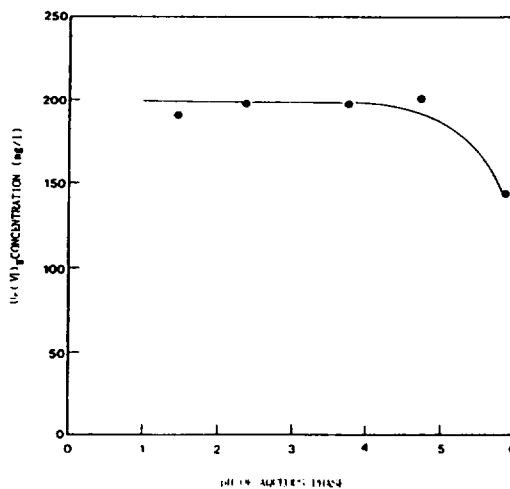


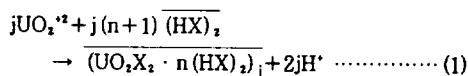
Fig. 1. Effect of aqueous phase pH on uranium(VI) salt precipitation.

pH4.5까지는 우라늄(VI) 농도가 일정하였으나 그 이상으로 pH를 증가시키면 우라늄(VI)이 우라늄(VI) 금속염(Na₂U₂O₇)으로 침전하여 수용상 우라늄(VI) 농도가 감소함을 알 수 있었다.

이로부터 추출제 D₂EHPA에 의한 우라늄(VI) 추출효과를 고찰하기 위한 수용상 pH는 최대 4.5로 유지되어야 함을 알 수 있었다.

2. 수용상 우라늄(VI) 농도 0.6~2.1 mol /m³, D₂EHPA초기농도 10~10²mol/ m³ 및 pH 0.5~2범위에서 우라늄(VI) 추출.

비극성 용매에서 이량체로 존재하는 D₂EHPA분자를 (HX)₂로 표시할 때 우라늄(VI)와 D₂EHPA의 추출반응은 (1) 식으로 표현된다.



부하비 L과 추출상수 K_{j,n}을 D₂EHPA초기농도에 대한 우라늄(VI) 착체농도의 비인 (2) 식과 (3) 식으

로 쓸 수 있다.

$$L = C_{U(VI)} / C_{(HX)_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$K_{j,n} = \frac{[(UO_2 \cdot (HX)_2)_j] [H^+]^{2j}}{[UO_2^{+2}]^j [(HX)_2]^{j(n+1)}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

상제면에서 우라늄(VI) 착체가 가수분해된다고 가정하여 side reaction coefficient α 를 고려하고 우라늄(VI) 착체가 단량체로 형성된다고 전제할 때 유기상 우라늄(VI) 착체농도 $C_{U(VI)}$ 는 (4) 식으로 쓸 수 있다.

$$C_{U(VI)} = jK_{j,n} \cdot C^{j(n+1)}_{(HX)_2} [C_{U(VI)} / C_{H^+}^2]^{-j} \alpha_j \quad \dots\dots\dots (4)$$

$C_{U(VI)} / C_{H^+}^2$ 에 대해 $C_{U(VI)}$ 를 대수표에 도시하면 Fig. 2처럼 기울기가 1인 직선으로 나타났다.

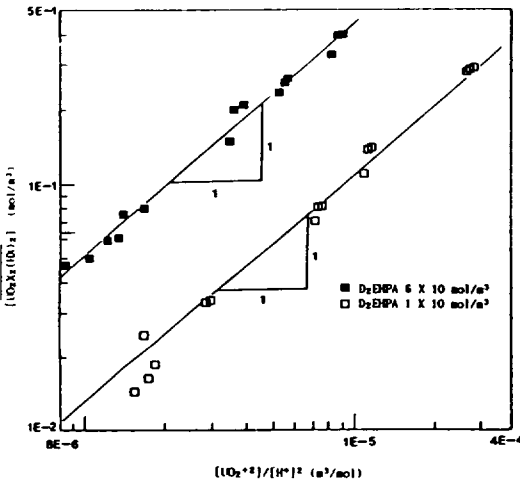


Fig. 2. Dependence of $[UO_2X_2(HX)_2]$ on $[UO_2^{+2}] / [H^+]^2$ ($[UO_2^{+2}]$ 0.6~2.1 mol/m³, pH 0.5~2)

직선이 되려면 (4) 식에서 반응전후 $C_{(HX)_2}$ 가 거의 일정하고 $K_{j,n}$ 이 일정해야 함을 알 수 있었고 기울기가 우라늄(VI) 착체의 중합도 이어 $j=1$ 또한 side reaction coefficient $\alpha=1$ 임을 확인할 수 있었다.

수용상 우라늄(VI) 농도에 대한 우라늄(VI) 착체농도비인 분배계수D는 (5) 식으로 표시될 수 있다.

$$D = jK_{j,n} \cdot C^{j(n+1)}_{(HX)_2} / C_{H^+}^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$C_{(HX)_2}$ 에 대해 $D \cdot C_{H^+}^2$ 를 대수좌표에 도시하면 Fig. 3처럼 기울기가 2인 직선으로 나타났다.

(5) 식에서 기울기는 $(n+1)$ 이어 우라늄(VI) 착체에 결합된 자유 D₂EHPA몰수 $n=1$ 임을 알 수 있었다.

C_{H^+} 에 대해 D를 대수표에 도시하면 Fig. 4처럼 기울기가 2인 직선으로 나타났다.

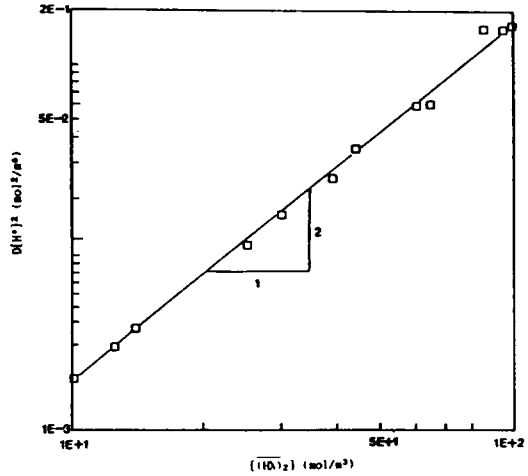


Fig. 3. Dependence of $D [H^+]^2$ on $[(HX)_2]$. ($[UO_2^{+2}]$ 0.6~2.1 mol/m³, pH 0.5~2)

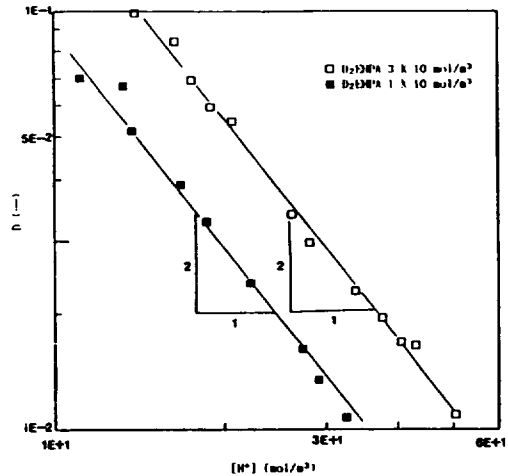


Fig. 4. Dependence of D on $[H^+]$. ($[UO_2^{+2}]$ 0.6~2.1 mol/m³)

역시 (5) 식에서 반응전후 $C_{(HX)_2}$ 및 $K_{j,n}$ 가 일정해야 함을 알 수 있었고 수용상 수소 이온 농도가 증가하면 우라늄(VI) 착체농도가 감소하여 분배 계수는

감소함을 알 수 있었다.

부하비 L에 대해 추출상수 $K_{j,n}$ 을 대수좌표에 도시하면 Fig. 5처럼 $K_{j,n}$ 은 거의 일정한 값이 4.584×10^{-2} 을 보여 주었다.

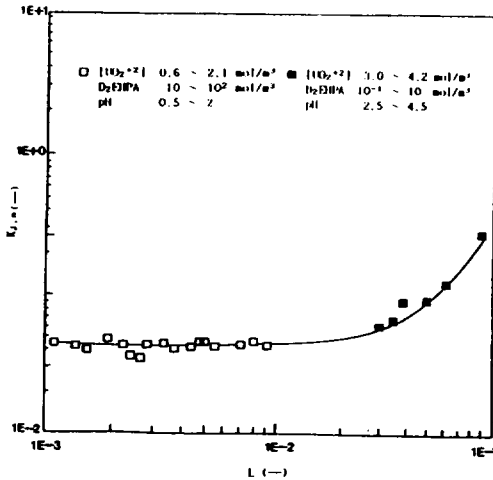


Fig. 5. Dependence of extraction constant ($K_{j,n}$) on loading ratio (L).

(3) 식에서 $j=1, n=1$ 일때 반응전후 D_2EHPA 농도 변화가 거의 없어 추출상수 $K_{j,n}$ 을 부하비 L로 표현할 수 있고 또 부하비가 감소하면 수용상 수소이온농도가 증가하여 추출상수 $K_{j,n}$ 이 일정하게 됨을 예측할 수 있었다.

위 실험결과로부터 반응에 참여한 D_2EHPA 몰수 중 1몰만이 우라늄(VI) 착체형성에 참여하고 나머지 1몰은 그 착체에 결합된 자유 D_2EHPA 로 존재하여 우라늄(VI) 착체는 단량체임을 확인할 수 있었다.

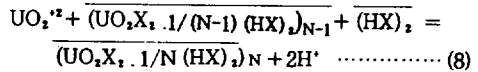
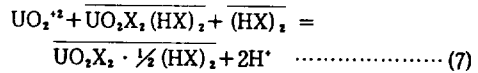
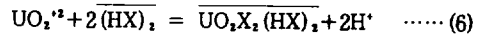
또한 $D_2EHPA(HX)_2$ 가 Bidentate Chelating ligand로 작용하여 생성된 우라늄(VI) 착체는 Fig. 6과 같은 $UO_2(\langle \frac{x}{x} \rangle H)_2$ 구조를 갖는 착화합물임을 추정할 수 있었다. (Bunus 등, 1978; Patal 등, 1981; Kojima 등, 1969; Baes 등, 1958)

따라서 이 추출조건은 D_2EHPA 추출제를 효과적으로 이용할 수 없는 저부하 추출영역임을 확인할 수 있었다.

3. 수용상 우라늄(VI) 농도 $3.0 \sim 4.2 \text{ mol/m}^3$, D_2EHPA 초기농도 $1 \sim 10 \text{ mol/m}^3$

및 pH 2.5~4.5 범위에서 우라늄(VI) 추출

추출조건에 따라 우라늄(VI) 착체에 결합된 자유 D_2EHPA 몰수가 감소함으로써 우라늄(VI) 착체는 아래 반응에 의거 계속 결합된다고 Baes 등(1958)이 제시하였다.



중합체인 우라늄(VI) 착체에 있는 모든 작용기가 동일한 반응성을 나타내기 위해 각반응단계에서 생성되는 우라늄(VI) 착체들의 농도비 r는 (9) 식처럼 일정한 값을 갖는다.

$$r = \frac{\overline{UO_2X_2 \cdot 1/2(HX)_2}}{\overline{UO_2X_2(HX)_2}} = \frac{\overline{UO_2X_2 \cdot 1/3(HX)_3}}{\overline{UO_2X_2 \cdot 1/2(HX)_2}} = \frac{C_{U(VI),N}}{C_{U(VI),N-1}} \quad \dots\dots (9)$$

2단계반응에서 부터 나타나는 각 추출상수 K_N 도 (10) 식처럼 일정한 값을 갖는다.

$$K_2 = K_3 = \dots = K_N = \frac{r(H^+)}{[UO_2^{2+}][\overline{(HX)_2}]} = \frac{rC_{H^+}^2}{C_{U(VI)}[C_{(HX)2,0} - (2-r)C_{U(VI),r}]} \quad \dots\dots (10)$$

r는 1단계반응의 추출상수 K_1 으로부터 (11) 식으로 계산될 수 있다.

$$r = \frac{2C_{U(VI),r} - C_{(HX)2,0} + \left(\frac{C_{U(VI),r} \cdot C_{H^+}^2}{C_{U(VI)} \cdot K_1} \right)^{0.5}}{C_{U(VI),r} + \left(\frac{C_{U(VI),r} \cdot C_{H^+}^2}{C_{U(VI)} \cdot K_1} \right)^{0.5}} \quad \dots\dots (11)$$

Fig. 5로부터 부하비 L이 3×10^{-2} 이상에서 추출상수 $K_{j,n}$ 이 증가하였다.

이는 반응후 D_2EHPA 농도 $C_{(HX)2}$ 가 초기농도 $C_{(HX)2,0}$ 에 비해 $(2-r)C_{U(VI),r}$ 만큼 감소하여 추출상수

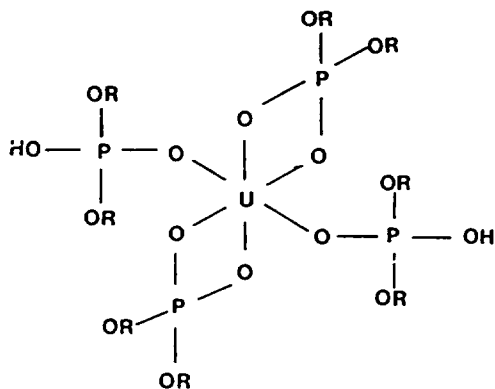


Fig. 6. Steric structure of uranium(VI) complex for low loading ratio.

K_N 이 부하비 L항으로 표시할 수 없음을 나타내는 것으로서 우라늄(VI) 착체가 중합되었음을 지적하여 주는 것이다.

$C_{(HX)_2}$ 에 대해 $r \cdot C_H^2 / C_{U(VI)}$ 를 대수좌표에 도시하면 Fig. 7처럼 기울기가 1인 직선으로 나타났다. (10)식으로부터 $C_{(HX)_2}$ 에 대한 $r \cdot C_H^2 / C_{U(VI)}$ 이 직선이 되려면 중합반응에 의한 추출상수 K_N 도 일정한 값을 가져야 함을 예측할 수 있었다.

$C_{(HX)_2}$ 에 대해 $C_{U(VI),1} \cdot C_H^2 / C_{U(VI)}$ 를 대수좌표에 도시하면 Fig. 8처럼 데이터가 분산되는 바 이도 역시

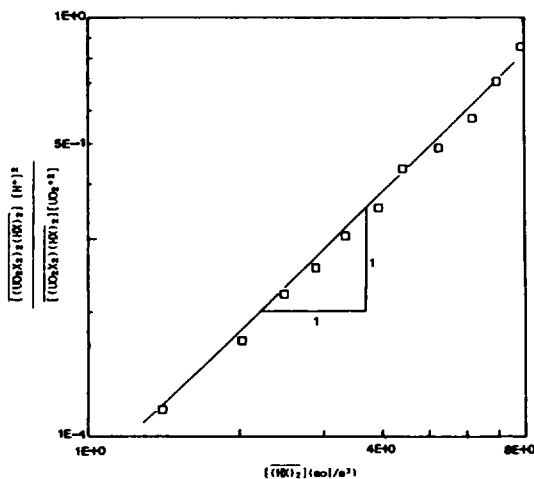


Fig. 7. Dependence of $\frac{[(UO_2X_2)_2(OR)_2][HX]_2}{[UO_2X_2(HX)_2][UO_2^{2+}]}$ on $[(HX)_2]$.
 ($[UO_2^{2+}]$ 3.0~4.2 mol/m³, pH 2.5~4.5)

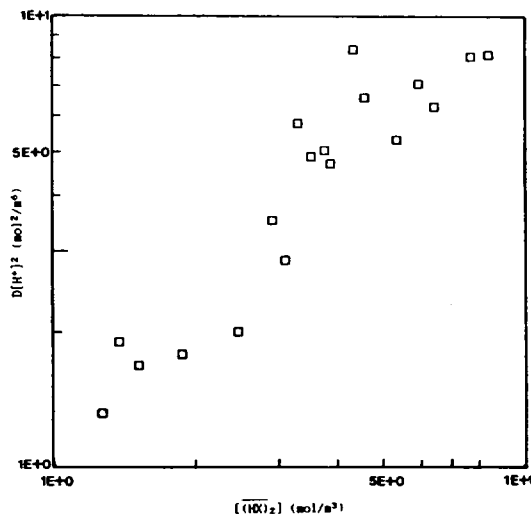


Fig. 8. Comparison of experimental data for high loading range with correlation for low loading range.
 ($[UO_2^{2+}]$ 3.0~4.2 mol/m³, pH 2.5~4.5)

반응전후 D₂EHPA농도 $C_{(HX)_2}$ 가 일정치 않아 중합반응에 의한 추출상수 K_N 이 (10)식에서 보는 바와 같이 $C_{U(VI),1} / C_{U(VI)}$ 로 나타나는 분배계수 D항으로 해석될 수 없고 중합도 개념의 r항으로 해석되어야 함을 확인할 수 있었다.

(11)식에서 구한 r값을 (10)식에 대입하여 중합반응에 의한 추출상수 K_N 을 구하면 1.202×10^{-1} 로 나타났다.

따라서 위 실험결과로부터 우라늄(VI) 착체는 Fig. 9의 구조를 갖는 $((UO_2X_2 \cdot 1/N(HX)_2)_N$ 과 같은 중합체로 생성되기에 이 추출조건은 추출제물 효과

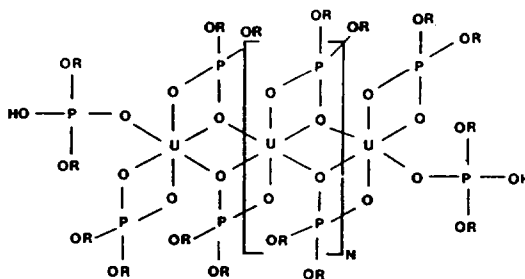


Fig. 9. Steric structure of uranium(VI) complex formed at the Nth reaction for high loading ratio.

적으로 이용하여 우라늄(VI) 추출효과를 상승시키는 고부하 추출영역임을 추정할 수 있었고, 또한 액막추출의 조업조건으로 제시할 수 있었다.

한편 율속단계에 따른 반응속도를 설정하여 우라늄(VI) 침투속도를 모델링 한 결과와 추출시간변화에 따라 측정된 수용상 우라늄(VI) 농도값을 Fig. 10에서 비교하였다.

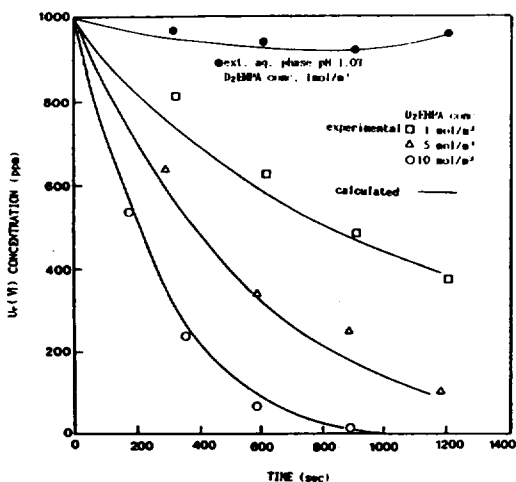


Fig. 10. Comparison of experimental and calculated results of permeation rate for D₂EHPA concentration.

(ext. aq. phase pH 3.12, int. aq. phase 1N H₂SO₄, emulsifier conc. 3 wt %, W/O rpm 2900, (W/O)/W rpm 310, $k_f = 3.27 \times 10^{-5} \text{ mol}^{0.5}/\text{m}^{0.5}\text{sec.}$, $kr = 6.20 \times 10^{-9} \text{ m/sec}$)

이로부터 고부하추출 반응단계(N)를 2로 결정할 수 있었고 그 반응은 $2\text{UO}_2^{2+} + 3(\text{HX})_2 \rightarrow (\text{UO}_2)_2\text{X}_2 \cdot 1/2(\text{HX})_2 + 4\text{H}^+$ 로 나타낼 수 있었다.

적 요

D₂EHPA에 의한 우라늄(VI) 추출실험결과로부터 다음과 같은 결론을 제시할 수 있었다.

1. 우라늄(VI) 추출효과를 확인하기 위한 수용상 최대 pH는 4.5로 나타났다.

2. 저부하 우라늄(VI) 추출결과는 반응에 참여하는 D₂EHPA양이 아주 적어 $C_{(\text{HX})_2,0} \approx C(\text{HX})_2$ 조건에서 설정한 추출상수 ($K_{j,n} = 4.584 \times 10^{-3}$)에 의해 해석할 수 있었고 우라늄(VI) 착체의 중합도(j)와 자유 D₂EHPA몰수는 각각 1로 확인되었다.

side reaction coefficient $\alpha = 1$ 이어 우라늄(VI) 착체의 가수분해를 무시할 수 있었다.

3. 고부하 우라늄(VI) 추출결과는 반응참여 D₂EHPA 양의 증가로 중합도를 고려한 r 및 $[C_{(\text{HX})_2,0} / (2-r) C_{\text{U(VI),t}}]$ 함으로 표시된 추출상수 ($K_N = 1.202 \times 10^{-1}$)에 의해 해석할 수 있었고 우라늄(VI) 착체의 중합도(j)와 자유 D₂EHPA몰수는 각각 2, 1/2로 확인되었다.

우라늄(VI)이 중합반응에 의해 추출되어 고부하 우라늄(VI) 추출조건은 액막에 의한 우라늄(VI) 추출의 조업범위로 제시할 수 있었다.

기호설명

α : side reaction coefficient (-)

C : concentration [mol/m³]

D : distribution coefficient (-)

$K_{j,n}$: extraction constant defined by Eqs. (3)

K_N : extraction constant defined by Eqs. (10)

L_N : loading ratio (-)

r : ratio of uranium(VI) complex species

(HX)₂ : D₂EHPA extractant

U(VI) : UO₂²⁺ in aqueous phase

[] : concentration [mol/m³]

부호설명

- : organic phase

o : initial value

t : total value

n : mol number of free D₂EHPA

N : polymerization steps of uranium(VI) complex

j : polymerization degrees of uranium(VI) complex

참 고 문 헌

- Al-Jorrah, R. H., A. R. Al-Karaghoul and N. H. Shamon, 1981, J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (11), 2971.
- Baes, C. F., Ralph A. Zingdri and C. F. Coleman, 1958, J. of Phy. Chem., 62(2), 129.
- Bunus, Florin T., Victoria C. Domocos and P. Dumitresu, 1978, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 117.
- De, A. K., S. M. Khopher and R. A. Chalmer, 1970, "Solvent Extraction of Metals Chap. 9". Van Nostrand, Reinhold
- Horloitz, E. P., D. G. Kahine and A. C. Muscatello, 1981, Sep. Sci. & Tech., 16(4), 403.
- Kertes, A. S., 1971, "Recent Advances in liquid-liquid Extraction (Edited by C. Hanson) chap. 9", Pergamon Press, Oxford.
- Kojima, I. J. Fucuta and M. Tanaka, 1969, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1815.
- Komasawa, Isao, Tsuto Otake and Ichizo Hattori, 1983, J. of Chem. Eng. of Japan, 16, 210.
- Patal, S. K., Vena Bhandiwad, M. Kusumakumari and Rajendra Swarup, 1981, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1647 (1981).
- Tamhina, B. and M. J. Herak, 1976, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1505.