

희토류 원소의 광 환원 침전

김 응 호

한국 원자력 연구소

초 록

희토류원소의 광 환원 침전 특성이 연구되었다. 환원제로 isopropyl alcohol, 침전제로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 사용되었다. 그리고 250nm의 파장을 방출하는 수은 램프가 사용되었다. Eu 원소만을 함유하는 용액으로부터 Eu^{+3} 의 Eu^{+2} 로의 광 환원 결과는 97%이상이었으며 과산화수소가 소량 첨가되었을 경우 침전 속도는 증가하였다. 이 결과를 토대로 하여 희토류원소들(Sm, Eu, Gd)을 함유하는 수용액과 유기용액(HDEPH-Dodecan)에 UV 광을 조사하였을 시 선택적으로 Eu을 분리해 낼 수 있었다. Eu의 침전 회수율은 두 상의 경우 모두 97%이상이었다.

1. 서론

희토류원소들을 분리하려는 노력은 크게 원자력 산업 분야와 자원 개발 분야에서 오래 전부터 상당히 광범위하게 연구되어 오고 있다. 원자력 분야에서는 사용 후 핵연료의 고 준위 액체 폐기물 내에 장 수명 핵종인 minor actinide(Am, Cm, Np)와 핵 분열 생성물로서 희토류원소 군을 포함한 fission product 들이 대량 함유되어 있다. 이 중 장 수명 핵종인 minor actinide을 분리하는 과정에 화학적 거동이 비슷한 희토류원소가 함께 유기 용매에 추출됨으로써 최종적으로 minor actinide 원소 군으로부터 희토류원소 군을 완전히 분리해 내려는 노력이 계속되고 있고, 자원 개발 분야에서는 희토류원소를 함유하는 monazite나 bastnasite 광으로부터 고품위 희토류원소 군을 침출해 내고 다시 개별 원소들로 분리해 내려는 노력이 계속되고 있다. 이러한 분리 연구에 solvent extraction이나 ion exchange chromatography 방법이 최근에 많이 활용되고 있으나, solvent extraction의 경우 분리 효율이 그리고 ion exchange chromatography의 경우 높은 농도를 사용할 수 없는 등 기술적으로 아직 개발의 소지가 많다. 본 연구는 광을 이용하여 희토류원소 군을 선별 분리해 내려는데 목적을 두고 있다.

2. 실험

2.1 시약 및 실험장치

본 연구에 사용된 Eu는 nitrate($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), chloride(EuCl_3) 그리고 sulfate($\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$)를 사용하였다. Sm과 Gd은 모두 chloride 염을 사용하였다. Eu의 광 환원 침전을 위해 환원제로 isopropyl alcohol을 사용하였으며 침전제로 sulfate계 염인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용하였다. 유기 용매로서는 dodecan에 희석된 30%HDEPH(bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid)를 사용하였다. 그리고 Eu 환원의 효율성 증진을 위해 과산화 수소(35wt%)가 사용되었다. Eu의 환원에 사용된 장비는 Rayonet Model RPR-208로서 2537A의 파장을 내는 수은 램프로 구성되어 있으며 출력은 120W이다. 광 조사에 따른 광 환원 정도를 측정키 위해 ICP로 각 원소의 농도를 분석하였다.

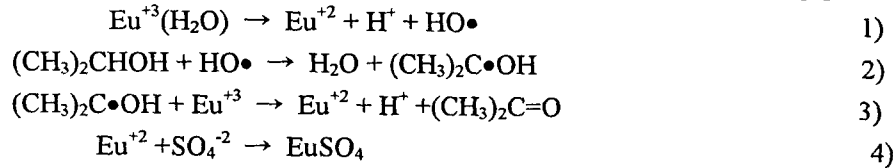
2.2 실험방법

수용액 상과 유기 상에서의 광 환원 반응이 수행되었다. 다시 수용액상에서의 광 환원 침전 반응은 크게 2가지로 수행되었다. 우선 Eu 단독 수용액으로부터 Eu의 광 환원 침전 특성이 먼저 조사되고 이 결과로부터 Sm, Eu, Gd의 혼합 수용액으로부터 Eu의 광 환원 침전이 수행되었다. Eu의 단독 수용액의 경우 Eu 초기 농도는 0.02M이었으며 Sm, Eu, Gd 혼합 수용액의 경우 각 원소의 초기 농도는 0.01M이 사용되었다. 그리고 (Sm, Eu, Gd)Cl₃ 혼합 용액은 산도가 0.2M로 유지되었다. 유기 용매에서의 광 환원 반응의 경우 반응기 튜브는 금속이온이 함유된 유기 층과 sulfate ion이 함유된 수용액 층으로 구성되어 있다. 실험은 유기 층에 함침되는 (Sm, Eu, Gd)-solvent를 제조하고 이를 광 조사 시키므로써 유기 상에서 광 환원 침전 반응을 수행하였다. 먼저 유기 상으로 금속 이온의 추출은 (Sm, Eu, Gd)Cl₃를 함유하는 수용액에 dodecan으로 희석된 HDEPH와 혼합하여 Sm, Eu, Gd을 유기 층으로 추출 시켰다. 추출 실험 시 상(phase)비는 1:1로 하였다.

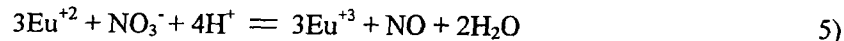
3. 결과 및 고찰

3.1 수용액상에서 Eu의 광 환원 침전

수용액에서 Eu의 광 침전 분리 기구는 다음과 같이 알려지고 있다[1].



그러므로 일반적으로 사용되는 환원제인 isopropyl alcohol은 HO•에 의해 라디칼이 되고 다시 isopropyl alcohol radical은 Eu⁺³를 Eu⁺²로 환원시키면서 아세톤으로 전환된다. 이렇게 얻어진 Eu⁺²는 침전제로 사용되는 sulfate 이온과 결합하여 용해도가 매우 낮은 EuSO₄로 침전된다. 본 연구에서는 여러 종류의 음이온(NO₃⁻, SO₄⁻², Cl⁻)을 지니는 Eu의 광 환원 침전에 미치는 영향이 조사되었다. 우선 각 Eu salt들의 UV spectrum의 결과는 250nm 주변에서 빛을 흡수하고 있음이 확인되었다. 따라서 250nm 파장의 빛을 조사한 결과는 그림 1과 같다. 그림을 보면 Eu₂(SO₄)₃와 EuCl₃의 경우 광 조사 6시간 이내 거의 모두 침전이 일어난 반면 Eu(NO₃)₃의 경우는 광 조사 20시간이 경과 하더라도 80% 미만의 침전율을 보여 주고 있다. 이것은 다음과 같은 화학 반응식으로 인해 광 환원된 Eu⁺²가 다시 Eu⁺³으로 산화되기 때문으로 해석할 수 있다.



따라서 Eu을 광 환원에 의해 침전 시킬 경우 Eu salt로서 chloride나 sulfate가 효과적인 것으로 판단된다. 반응식 1), 2) 그리고 3)을 통해 Eu이 환원되는 과정에 HO radical이 Eu의 환원에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있다. 일반적으로 OH radical은 H₂O₂를 광 조사 시킬 시 2HO•로 분해되는데 250nm 이하의 파장에서 효과적으로 분해됨이 보고되고 있다[2]. 따라서 0.02M Eu₂(SO₄)₃, 0.1M (NH₄)₂SO₄ 그리고 2ml isopropyl alcohol이 혼합된 10ml의 수용액에 과산화 수소를 소량 첨가하였을 시 Eu의 환원 침전 결과는 그림 2와 같다. 예측되었던 대로 침전은 2시간 이내에 거의 종결 됨을 알 수 있다. 이 결과로부터 Eu를 함유하는 수용액에 H₂O₂를 첨가할 경우 Eu의 광 침전이 촉진됨을 알 수 있다. SmCl₃, EuCl₃, GdCl₃가

각각 0.01M 그리고 isopropyl alcohol(2ml)와 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 을 함유하는 0.2M HCl 수용액(총 10ml)을 광 조사 시킨 결과는 그림 3과 같다. Eu 단독 용액의 광 조사 결과와 매우 유사하게 나타나고 있다. 그림을 보면 Eu만 침전되고 Sm과 Gd은 전혀 침전이 발생하지 않고 있음을 발견할 수 있다. 이러한 이유는 우선 $\text{M}^{+3}/\text{M}^{+2}$ 의 산화 환원 전위를 조사해 보면 Eu^{+3} 이 $\text{Sm}^{+3}/\text{Gd}^{+3}$ 보다 환원 전위가 큰 데서 쉽게 Eu^{+3} 이 Eu^{+2} 로 환원될 수 있음을 예견할 수 있고, 또한 250nm 파장의 빛 흡수를 보면 Eu^{+3} 이 $\text{Sm}^{+3}/\text{Gd}^{+3}$ 보다 훨씬 큰 absorbance를 보여 주고 있다는 사실로부터 Sm^{+3} 과 Gd^{+3} 이 광 환원되지 못한 것으로 판단된다. 다시 이 용액에 과산화수소를 0.05 μl 첨가했을 경우 침전 시간은 급속히 빨라지며 그 결과는 Eu 단독 용액의 결과와 매우 유사한 결과를 보여 주고 있다. 이것은 앞서 설명된 바와 같이 H_2O_2 가 OH radical로 광 분해되면서 OH radical이 isopropyl alcohol을 radical로 분해시키고 이 radical이 반응식 3)을 통하여 Eu^{+3} 을 환원시키는 것으로 인식할 수 있다.

3.2 유기용액에서 광 환원 반응

(Sm, Eu, Gd)-solvent을 광 조사 시킬 때 시료 튜브 하부에 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 수용액이 채워져 있다. (Sm, Eu, Gd)-solvent에 환원제로 isopropyl alcohol을 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때 (Sm, Eu, Gd)-solvent의 광 조사 특성이 그림 4에 나타나 있다. isopropyl alcohol이 첨가되지 않았을 경우 반응시간이 20시간이 경과해도 전혀 침전물이 형성되지 않았지만 isopropyl alcohol을 첨가했을 경우 침전물은 반응시간 10분 후부터 생성되기 시작하였다. 이 결과로부터 유기 용매로 사용된 HDEPH나 dodecan은 radical을 형성시키지 못하는 것으로 판단된다. 침전 시간 9시간이 경과하면 Eu는 96%이상 침전되었다. 그러나 침전은 유기 용매 전 공간에서 발생하는 것이 아니라 수용액 층과의 계면에서 발생하여 성장되면서 서서히 반응 튜브 하부로 침강하였다. 이것은 반응식 1)에서 보는 바와 같이 Eu의 환원은 H_2O 를 착물로 하여 시작되고 이로부터 생성되는 hydroxyl radical에 의해 환원 반응이 촉진되는 것으로 이해할 수 있다. 따라서 수용액 층과 유기 층을 혼합하면 환원 속도가 빨라질 것으로 예측할 수 있다. 두 층을 혼합 시킨 결과, 유기 층 전역에서 침전이 발생하였고, 침전 시간도 짧아졌음을 알 수 있었다. 이것은 미세한 수용액 입자의 계면에서 Eu의 환원 침전 반응이 일어난 것으로 판단한다. 광 조사 5시간이 경과하면 97%이상의 침전율을 보여 주었다,

4. 결론

희토류원소를 광 환원 침전 시킨 결과 Eu를 250nm 파장으로 쉽게 환원 침전시킬 수 있었고, 소량의 과산화수소가 첨가시키면 환원 침전 속도를 증가시킬 수 있었다. 또한 (Sm, Eu, Gd)을 함유하는 수용액과 유기 용액으로부터 광 조사 시킨 결과 Eu를 선택적으로 환원 침전시킬 수 있었으며 침전 회수율은 97%이상이었다.

5. 참고문헌

- [1] T. Donohue, J. Chem. Phys., 67 (1977) 5402

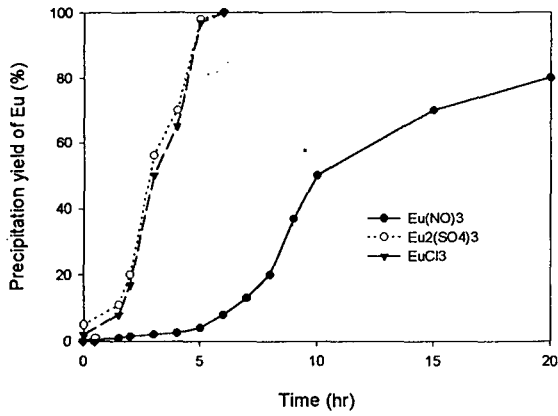


Fig.1. Photoreductive precipitation of various Eu salts

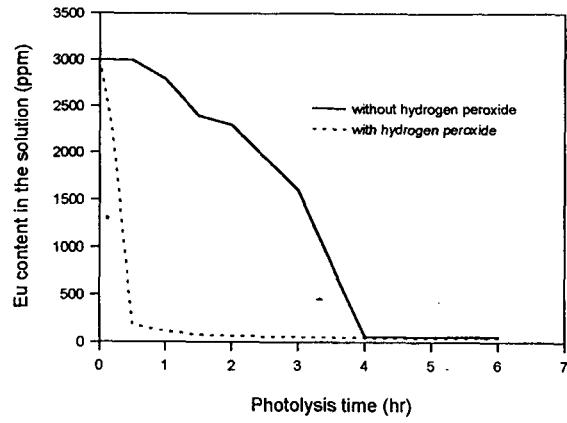


Fig.2. Photoreductive precipitation of Eu with and without H₂O₂

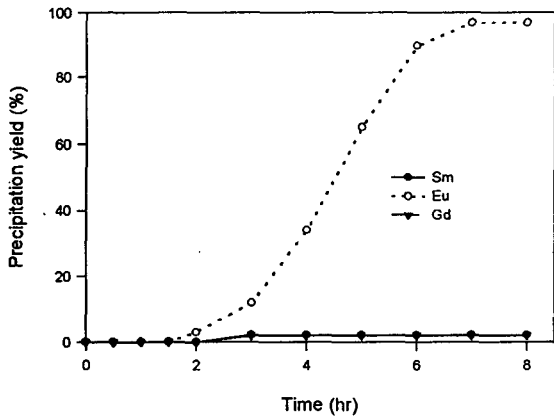


Fig.3. Photoreductive precipitation of each element in aqueous medium

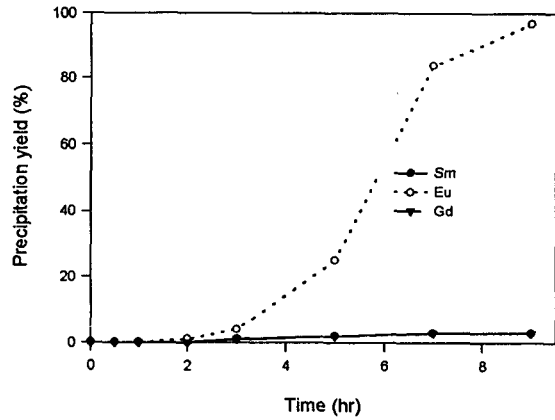


Fig.4. Photoreductive precipitation of each element in HDEHP-dodecane