

모의 방사성 폐액에서 아스코르빈산에 의한 Pd의 침전 분리

황 두 성 · 권 선 길 · 이 규 일 · 박 진 호 · 유 재 형 · 박 소 진*

한국원자력연구소, *충남대학교 화학공학과
(1997년 12월 1일 접수, 1998년 2월 19일 채택)

Separation of Palladium Precipitate Formed by Ascorbic Acid in a Simulated Radioactive Liquid Waste

Doo-Seong Hwang, Seon-Kil Kwon, Kue-Il Lee, Jin-Ho Park, Jae-Hyung Yoo, and So-Jin Park*

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

*Chungnam Nat'l Univ., Taejeon 305-764, Korea

(Received December 1, 1997, Accepted February 19, 1998)

요 약 : 본 연구에서는 아스코르빈산을 이용하여 다성분계(Pd, Ru, Rh, Nd, Cs, Sr, Fe, Ni, Zr, Mo)의 모의고준위폐액 내에 있는 Pd의 침전 분리와 침전물의 특성이 조사되었다. 아스코르빈산의 금속이온들에 대한 환원특성을 이용하여 다성분계 모의폐액 내에 함유된 Pd를 선택적으로 침전 분리할 수 있었으며, 질산농도 0.5M에서는 0.04M의 아스코르빈산을 첨가함으로써 99.5% 이상의 Pd를 침전 분리시킬 수 있었다. 아스코르빈산에 의한 Pd 이온의 환원 반응은 질산농도가 중요한 역할을 하며, 질산농도가 증가할수록 Pd의 침전율은 감소하였다. 용액의 질산농도가 높고 아스코르빈산의 첨가량이 적은 경우 생성된 Pd 침전물은 평형에 도달하면서 재용해 현상이 나타났다. 생성된 Pd 침전물은 모의용액의 성분계와 관계없이 Pd금속 결정으로 형성되었으며, 1.0 μm 이하의 입자가 응집된 형태로 나타났다.

Abstract : This study investigated the separation and the property of palladium precipitate formed by ascorbic acid in a simulated radioactive liquid waste, which was composed of 10 elements(Pd, Ru, Rh, Nd, Cs, Sr, Fe, Ni, Zr, Mo). Pd was separated selectively by using reduction characteristics of metal ions contained in the simulated waste with ascorbic acid. When the nitric acid concentration was 0.5M, the Pd over 99.5% was precipitated by adding 0.04M ascorbic acid. Nitric acid concentration is important at the reduction reaction of Pd ion. The precipitation yield of Pd was decreased as the concentration of nitric acid was increased. The Pd precipitate was re-dissolved in reaching at an equilibrium when the concentration of nitric acid was high and ascorbic acid was added with a small amount. The Pd precipitate formed by ascorbic acid was Pd metal and was aggregated by particles less than 1.0 μm .

1. 서 론

사용후 핵연료 재사용을 위한 핵연료 처리공정에서 발생하는 고준위방사성폐액은 화학적으로 독성이 강하고, 반감기가 매우 긴 악티나이드원소와 백금족과 같은 유용원소 등을 포함하는 여러 핵종들이 함유되어 있다. 이들 화학적 특성이 유사한 핵종들을 군(group)으로 묶어 분리하는 군분리기술과 분리된 장수명핵종을 단반감기 핵종이나 안정한 핵종으로 변환시키는 소멸처리 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있으며, 본 연구팀에서도 대상 핵종을 선정하여 여러가지 단위공정으로 조합하여 군분리 연구를 수행하고 있다[1].

백금족원소는 일반적으로 천연에 그 존재량이 매우 적으나, 탁월한 화학촉매작용, 우수한 내부식성, 높은 용점과 전기전도성과 같은 특수한 기능을 가지고 있는 금속으로 알려져 있다. 최근 들어 분리정제기술과 핵종변환기술의 발달에 힘입어 고준위방사성폐액 내에 존재하는 우리들의 핵분열 생성물질인 Pd, Rh, Ru를 백금족원소의 자원으로 활용하려고 하고 있다. 고준위방사성폐액에는 많은 양의 백금족원소와 자연에는 존재하지 않는 Tc이 함유되어 있으며, 이들은 33,000 MWd/MT(megawatt days per metric ton)의

평균 연소도를 갖는 상용로에서 연료 1 ton당 약 4 kg의 백금족원소(Pd: 1.24 kg, Rh: 0.47 kg, Ru: 2.27 kg)와 약 0.77 kg의 Tc이 생성되고 있다. 또한 현재 보유하고 있고 앞으로 사용할 핵연료에는 백금족원소들이 지금 매장되어 있는 양보다 더 많이 함유될 것으로 예측되기 때문에, 이를 활용하기 위한 많은 연구가 수행되어 기술이 급속히 진전되고 있다[2, 3].

지금까지 알려진 고준위 방사성 폐액으로부터 백금족원소를 분리, 회수하는 방법으로는 납추출법, 용융금속추출법, 용매추출법, 이온교환법, 흡착법, 침전법, 증류법, 전해환원법 등이 발표되어 있으나 분리 및 회수공정이 어렵고 경제성이나 안전성면에서 실용화 및 이용에 한계가 있어, 이들을 분리, 회수하여 정제하기 위한 고도의 분리 및 정제기술 확립을 위해 많은 연구가 수행되고 있다[4~10]. 이들 방법 중 비교적 실용화하기 쉬운 방법으로는 침전법이 고려되고 있지만, 지금까지 보고된 방법은 고준위 방사성 폐액에 개미산(formic acid)을 첨가하여 가열하는 탈질공정을 사용해서 폐액 내의 질산 농도를 감소시켜 백금족원소를 침전물로 회수하는 것이다[9]. 그러나 이 방법은 일정한 pH조절이 어렵고 각 원소들의 선택적 분리가 어려운 단점을 가지고 있다.

아스코르빈산(H_2A)은 수용액 중에서 금속이온들의 환원에 중요

한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 김 등[11]은 고준위 폐액내에서 산화 상태가 5가로 존재하는 Np를 옥살산(oxalic acid)에 의한 침전 분리 조건인 Np^{4+} 로 환원시키기 위해 아스코르빈산을 사용하였고, 다른 금속이온들의 환원 가능성을 제시하였다.

따라서 본 연구에서는 아스코르빈산을 이용하여 다성분계의 모의고준위폐액 내에 있는 금속이온을 환원시키는 방법으로, 백금족 원소 중 Pd의 선택적 침전 분리와 XRD와 SEM을 이용하여 아스코르빈산에 의하여 생성된 침전물의 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 모의방사성폐액

모의폐액은 10성분계로 구성하였으며, 그 조성을 Table 1에 나타내었다. 이는 비출력 28,000 MWd/MT의 조건에서 연소시킨 경수로 연료를 5년간 냉각시킨 후, Purex법으로 재처리한 후 발생한 폐액을 연료 1 ton당 500 l로 가정하고 ORIGEN code로 추정된 폐액을 개미산(HCOOH)을 사용하여 90°C에서 탈질한 후의 용액 조성이다[12, 13]. 실제 고준위 방사성 폐액은 약 30여가지 이상의 원소가 함유된 것으로 추정되나 Al과 Cr 등은 그 함유량이 미량이고 이들이 Pd의 침전 거동에 영향을 미치지 못할 것으로 추정되어 모의폐액에서 제외시켰다.

백금족원소로는 Pd, Rh과 Ru을, 악티나이드와 란타나이드원소의 대표원소로 Nd를 선택하여 사용하였다. Cs과 Sr은 각각 알칼리 및 알칼리토금속의 대표원소로, 그리고 Fe, Ni, Zr, Mo을 전이금속의 대표원소로 사용하였다. Zr과 Mo은 탈질공정을 통하여 각각 99.5%와 85.7%가 제거되는 것으로 보고된 바 있다[13]. 따라서 Zr과 Mo은 고준위폐액 조성의 0.05%와 14.3%를 모의용액의 조성으로 하였다. 모의폐액에 사용된 시약은 $Mo((NH_4)_6MO_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ 을 제외하고는 질산염 형태($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $CsNO_3$, $Sr(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Pd(NO_3)_2$, $Ru(NO)(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$)를, 이중 백금족 원소들은 액체 상태로 시판되는 시약을 사용하였으며, 아스코르빈산은 99%의 L-ascorbic acid (H_2A , vitamin C)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

모의폐액에 함유된 조성 성분의 차이에 따른 각 원소의 침전 거동은 먼저 Pd을 단일 원소로 모의폐액을 제조하여 Pd이 단독으로 존재할 때의 거동을 조사하였다. 또한 모의폐액을 3성분계(Pd-Rh-Ru)와 10성분계(Pd, Ru, Rh, Nd, Cs, Sr, Fe, Ni, Zr, Mo)로 제조하여 아스코르빈산에 의한 모의폐액내 각 금속이온의 침전 거동과 이들 원소가 Pd의 침전에 미치는 영향을 성분계에 따라 조사하였다. 실험은 상온에서 15 ml centrifuge tube에 계의 총 부피가 10 ml가 되도록 일정량의 모의폐액을 넣고 최종적으로 0.4 M로 제조한 일정량의 아스코르빈산을 첨가하였다. 그 후 vortex mixer (Model Fisher type 37600)로 1분간 교반하여 1시간 동안 정치시킨 후 원심분리기를 사용하여 고/액 분리하였다. 실험에 사용된 아스코르빈산의 농도는 0.005 M~0.16 M이고, 질산농도는 0.5 M~5.0 M이었다. 본 연구에서 대상으로 하는 고준위폐액의 질산농도는 2 M이고, 실제 탈질공정을 거친 후의 농도는 0.5 M이나 여러가지 질산농도에서 아스코르빈산에 의한 Pd의 환원에 미치는 영향을 조사하기 위하여 질산농도를 고농도까지 실험하였다.

침전물의 특성을 조사하기 위하여, 생성된 침전물은 1.0 μm 의 cellulose membrane filter(Whatman)를 사용하여 여과 분리하였으며, 분리된 침전물은 100°C에서 6시간 동안 건조하여 XRD와 SEM의 분석시료로 사용하였다.

Table 1. Chemical Compositions of the Estimated HLLW and the Simulated Solution

| Element | Estimated HLLW (mol/l) | Simulated HLLW (after denitration) (mol/l) | Element | Estimated HLLW (mol/l) | Simulated HLLW (after denitration) (mol/l) |
|---------|------------------------|--|------------------|------------------------|--|
| Fe | 0.0380 | 0.0232 | Te | 0.0068 | - |
| Cr | 0.0091 | - | La | 0.0147 | - |
| Ni | 0.0060 | 0.0060 | Ce | 0.0330 | - |
| Al | 0.00076 | - | Pr | 0.0137 | - |
| Na | 0.0760 | - | Nd | 0.0434 | 0.127 |
| Mo | 0.0690 | 0.0099 | Pm | 0.0012 | - |
| Tc | 0.0150 | - | Sm | 0.0086 | - |
| Sr | 0.0165 | 0.0165 | Eu | 0.0019 | - |
| Ba | 0.0207 | - | Gd | 0.0010 | - |
| Cs | 0.0371 | 0.0371 | Y | 0.0084 | - |
| Rb | 0.0074 | - | Am | 0.0012 | - |
| Zr | 0.0690 | 0.0004 | Cm | 0.00025 | - |
| Ru | 0.0340 | 0.0340 | U | 0.0076 | - |
| Rh | 0.0080 | 0.0080 | Pu | 0.00095 | - |
| Pd | 0.0180 | 0.0180 | PO ₄ | 0.0023 | - |
| Ag | 0.00085 | - | SiO ₃ | 0.0076 | - |
| Cd | 0.00085 | - | H ⁺ | 2.0 | 0.5 |

2.3. 분석

분리 후 여액 중의 Nd, Fe, Ni, Zr, Mo은 ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer; Model ISA Jobin-Yvon JY 50P)을 사용하여, Pd, Rh, Ru은 monochromator 형태의 ICP(Model ISA Jobin-Yvon JY 38 PLUS)를 사용하여 농도 분석하였고, Cs과 Sr은 AA(atomic absorption spectrophotometer; model GBC 906A)를 사용하여 분석하였다. 침전물의 특성은 SEM(scanning electron microscope, Model JOEL 5000)과 XRD(X-ray diffractor, Model SIEMENS D5000)를 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아스코르빈산에 의한 Pd의 침전 거동

3.1.1. 단일원소 용액의 침전 거동

Fig. 1은 Pd 단독으로 존재하고 질산 농도가 0.5 M~5 M인 1성분계 모의폐액에서 아스코르빈산의 첨가량 변화에 따른 Pd의 침전 거동을 나타낸 그림으로, 아스코르빈산의 농도가 증가함에 따라 용액 내 Pd의 침전율이 증가함을 보여 주고 있다. 질산이 0.5 M~2 M까지의 용액에서는 아스코르빈산을 0.03 M, 질산이 3 M과 4 M인 용액에서는 아스코르빈산을 0.035 M 첨가시켰을 경우 Pd이 100% 침전되었다. 그러나 질산이 5 M인 용액에서는 아스코르빈산을 0.16 M 첨가해도 침전율은 5%이내에 머물러 Pd의 침전율은 질산 농도가 증가함에 따라 감소함을 보여 주고 있다.

이러한 현상은 수용액 상에서의 아스코르빈산에 의한 금속이온들의 환원 특성으로 설명될 수 있다. 일반적으로 수용액상에서 ascorbate종들은 ascorbic acid(H_2A), ascorbate ion(HA^-), dehydroxyascorbic acid(A)와 같은 화학종으로 존재한다. 수용액 내에서 금속이온에 대한 이들 화학종의 환원 전위는 pH의 영향을 받으며, H_2A 는 강산 용액에서, HA^- 는 pH 2.5~5.5, A^{2-} 는 pH 6이상의 범위에서 반응하기 쉬운 것으로 보고되고 있다[14~17]. 고준위폐액

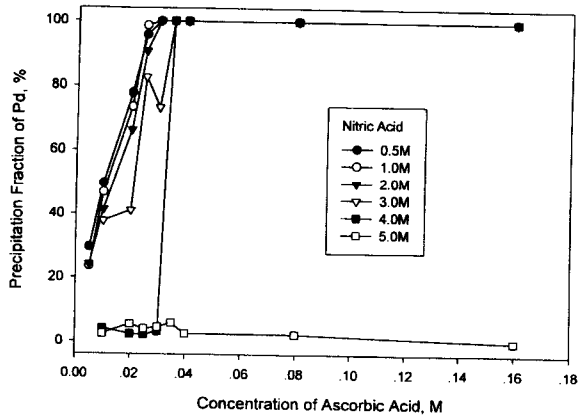
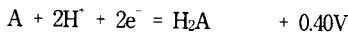


Fig. 1. Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid at 1 component system.

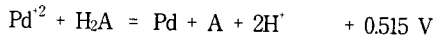
Table 2. Redox System and Standard Potentials of the Elements in the Simulated HLLW

| Element | Oxidation-Reduction system | Standard potential, V |
|---------|---|-----------------------|
| Pd | $\text{Pd}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Pd(s)}$ | +0.915 |
| Rh | $\text{Rh}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Rh(s)}$ | +0.76 |
| Ru | $\text{Ru}^{+4} + \text{e}^- = \text{Ru}^{+3}$ | +0.908 |
| Zr | $\text{Zr}^{+4} + 4\text{e}^- = \text{Zr(s)}$ | -1.392 |
| Mo | $\text{MoO}_2^{+2} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{MoO}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$ | +0.48 |
| Fe | $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{+2}$ | +0.771 |
| Nd | $\text{Nd}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Nd(s)}$ | -2.32 |
| Cs | $\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs(s)}$ | -2.92 |
| Sr | $\text{Sr}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Sr(s)}$ | -2.89 |
| Ni | $\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Ni(s)}$ | -0.25 |

은 강한 질산 용액이므로 폐액 내에 있는 금속이온은 아스코르빈산에 의해 환원될 수가 있으며, 금속이온의 환원 전위가 양의 값을 갖는다면 폐액내 금속이온은 환원될 가능성이 높다. Table 2[18]는 모의폐액내 함유된 각 원소들의 산화-환원 표준 전위를 나타낸 것으로서 Pd, Rh, Ru, Fe 및 Mo이 아스코르빈산에 의해 환원 가능함을 보여 주고 있다. ascorbic acid(H_2A)와 dehydroascorbic acid (A)사이의 산화-환원 반응은 다음과 같이 알려져 있다[19].

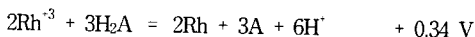


모의폐액 내의 원소들 중 환원 가능한 원소들의 반쪽 전위와 아스코르빈산의 환원 전위를 결합한 완전한 화학반응식과 그때의 환원 전위를 Table 3에 나타내었다. Pd이온은 아스코르빈산과 다음과 같이 반응하여



Pd 금속이 침전하고, 질산농도가 증가함에 따라 Pd은 이온 상태로 존재함을 예측할 수 있다. 따라서 Fig. 1에 나타난 바와 같이 질산농도가 증가함에 따라 Pd의 침전율은 감소하며, 질산 농도 5M이상의 용액에서는 더 많은 양의 아스코르빈산이 필요한 것으로 판단된다.

한편 Rh은 아스코르빈산과,



와 같이 반응하여 Rh 금속으로 침전 가능할 것으로 추정되어, Rh

Table 3. Reduction Potentials of Each Element by Ascorbic Acid

| Reduction chemical reaction | Values of potential, V |
|---|------------------------|
| $\text{Pd}^{+2} + \text{H}_2\text{A} = \text{Pd} + \text{A} + 2\text{H}^+$ | +0.515 |
| $2\text{Rh}^{+3} + 3\text{H}_2\text{A} = 2\text{Rh} + 3\text{A} + 6\text{H}^+$ | +0.34 |
| $2\text{Ru}^{+4} + \text{H}_2\text{A} = 2\text{Ru}^{+3} + \text{A} + 2\text{H}^+$ | +0.508 |
| $2\text{MoO}_2^{+2} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{A} = 2\text{MoO}^{+3} + \text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.08 |
| $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{A} = 2\text{Fe}^{+2} + \text{A} + 2\text{H}^+$ | +0.371 |

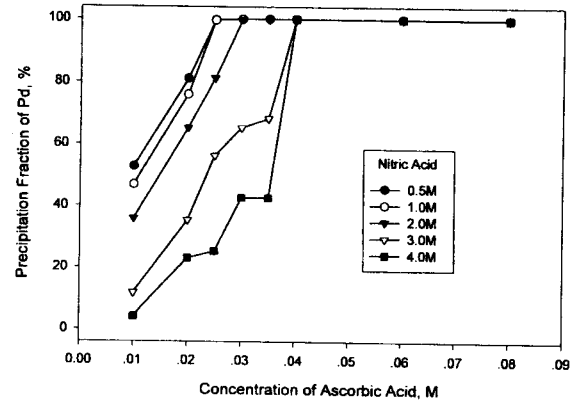


Fig. 2. Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid at 3 components system.

단독원소로 구성된 모의폐액을 제조하여 Pd과 같은 조건에서 실험하였으나 0.5M의 질산용액에서 아스코르빈산을 0.32M을 첨가하여도 전혀 침전되지 않았다. 이와 같은 현상은 화학평형 측면에서 보면 Rh 이온이 환원되어야 하나 반응속도론 측면에서 이 반응을 진행시키기 위한 활성화에너지가 필요하여 Rh금속으로 환원이 안된 것으로 생각된다. 따라서 촉매나 광화학적 방법 등으로 Rh이온을 여기상태로 만든 후 아스코르빈산을 사용하여 Rh을 환원시키는 방법을 사용한다면 Rh의 침전 분리가 가능할 것으로 추정된다.

3.1.2. 다성분 모의폐액에서 Pd의 침전 거동

Fig. 2는 백금족 원소들로 구성된 3성분계 용액에서 아스코르빈산의 첨가량 변화에 따른 Pd의 침전 거동을 질산농도 0.5M~4.0M에 대해 나타난 그림으로, 질산농도 0.5M~2.0M인 용액에서는 아스코르빈산을 0.03M, 질산농도 3.0과 4.0M인 용액에서는 아스코르빈산을 0.04M 첨가하였을 때 Pd은 99.9% 이상 침전되었다. 3성분계에서의 Pd의 침전 거동은 1성분계 용액과 유사한 경향을 나타내고 있으나, 질산농도가 3M이상인 경우 Pd을 환원 침전시키기 위해서는 아스코르빈산이 0.005M이 더 필요한 것으로 나타났다. 이는 Table 3에 나타난 바와 같이 Ru^{+4} 이온이 Ru^{+3} 이온으로 환원한데 기여하여 아스코르빈산이 좀 더 필요했던 것으로 판단된다.

Fig. 3은 본 연구에서 대상으로 하는 고준위폐액의 질산농도인 2M과 개미산에 의한 탈질공정을 거친 후의 고준위폐액의 질산농도인 0.5M에서 아스코르빈산 첨가량 변화에 따른 Pd, Rh, Ru의 침전율을 나타낸 그림으로 Ru은 전혀 침전되지 않았으나 Rh은 질산이나 아스코르빈산의 농도에 큰 영향 없이 약 6% 이하 침전되었다. 이는 Ru의 경우 Ru^{+3} 이온으로 환원되어 침전이 안된 것으로 판단되고, Rh은 앞에서 Rh 단독 원소를 대상으로 한 실험 결과로 미루어 분석상의 오차로 생각되어 Rh 또한 침전이 안된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 10성분계(Pd-Rh-Ru-Zr-Mo-Fe-Nd-Cs-Sr-Ni) 용액에서 아스코르빈산의 첨가량 변화에 따른 Pd의 침전 거동을 여러 가

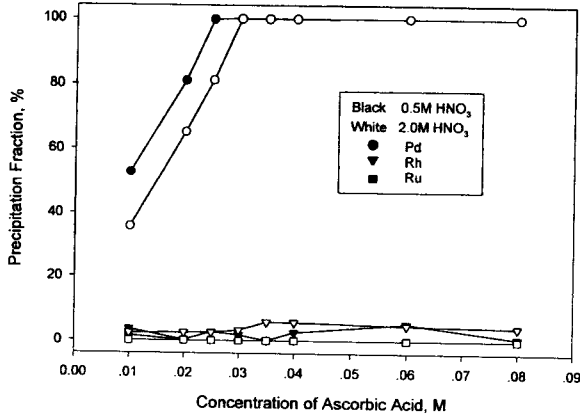


Fig. 3. Precipitation fraction of each element with the concentration of ascorbic acid at 3 components system and $[HNO_3] = 0.5, 2.0M$.

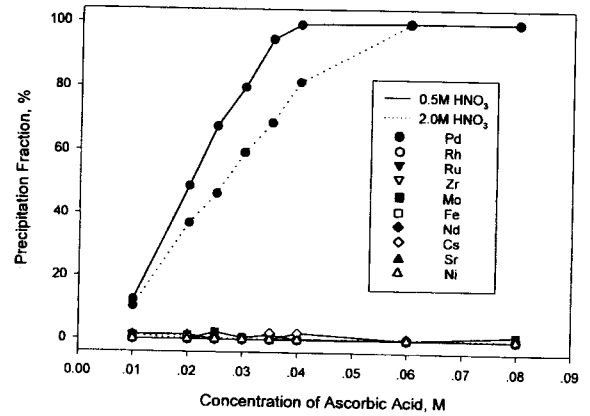


Fig. 5. Precipitation fraction of each element with the concentration of ascorbic acid 10 components system and $[HNO_3] = 0.5, 2.0M$.

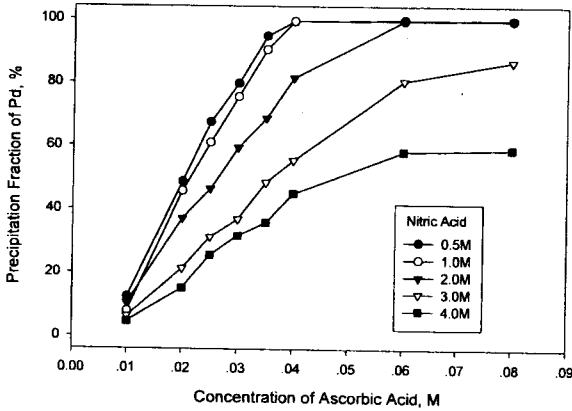


Fig. 4. Precipitation fraction of Pd with the concentration of ascorbic acid 10 components system.

지 질산농도에 대해 나타낸 그림이다. 질산농도 3.0과 4.0M에서는 아스코르빈산이 0.08M 첨가되었을 경우 Pd은 각각 87%, 59% 침전되어 Pd을 더 침전시키기 위해서는 아스코르빈산이 더 필요함을 알 수 있다. 질산농도 2.0M이하에서는 아스코르빈산을 0.06M 첨가하였을 경우 99.5% 이상 침전되었으며, 탈질공정을 거친 후의 질산농도인 0.5M에서는 0.04M의 아스코르빈산으로 99.5%의 Pd이 침전되었다. 이같은 현상은 1성분계 및 3성분계에서의 침전 거동과 비슷한 경향을 보여 주고 있으나 Pd을 침전시키기 위해서는 모의 폐액의 성분이 늘어날수록 더 많은 양의 아스코르빈산이 필요한 것으로 나타났다. 이는 3성분계에서 설명한 바와 같이 모의폐액 내에는 환원 가능한 원소인 MoO_4^{2-} 와 Fe^{3+} 이온이 함유되어 있어, 이들을 환원시키는데 아스코르빈산이 소모되어 아스코르빈산이 더 필요했던 것으로 판단된다.

Fig. 5는 질산농도 0.5M과 2.0M에서 아스코르빈산 첨가량 변화에 따른 용액내 각 원소들의 침전율을 나타낸 그림이다. Mo등과 같은 원소는 질산농도나 아스코르빈산의 첨가량에 관계없이 약 2% 내에서 침전되는 경우도 있으나 침전율이 경향성을 띠지 못하고 있고, 기타 다른 원소도 마찬가지로 양상을 나타내고 있어 분석상의 오차로 생각된다. 그리고 Rh의 경우 3성분계에서는 미량 침전된 반면 다성분계에서는 침전이 전혀 안된 것으로 나타나 3성분계에서 Rh의 침전은 분석상의 오차임을 확인시켜 주었다. 따라서 Pd을 제외한 모든 원소들은 침전이 안된 것으로 나타나, 아스코르빈

산은 고준위폐액에 함유된 금속이온들 중 Pd을 선택적으로 침전 분리할 수 있음을 확인할 수 있었다.

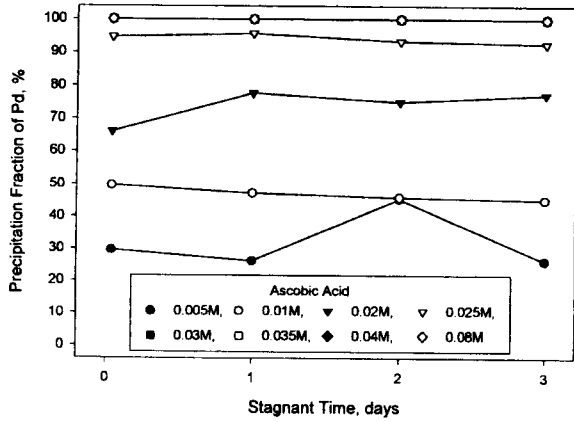
3.2. Pd 침전물의 재용해

아스코르빈산에 의한 Pd이온의 환원 반응은 질산농도가 중요한 역할을 하며, 모의폐액 중 질산농도가 높으면 아스코르빈산에 의해 Pd침전이 생성되더라도 재용해되는 현상이 실험 중에 나타났다. 따라서 Pd 단독으로 구성된 모의폐액을 사용하여, 본 실험에서 가장 낮은 질산농도인 0.5M과 고농도의 질산용액 중 3.0M을 선택하여 Pd침전물의 재용해 현상을 조사하였다. 아스코르빈산을 첨가하고 교반시킨 후 1시간에서 72시간까지 정치시켰을 경우 Pd의 침전을 변화된 Fig. 6에 나타내었다. 질산 농도 0.5M에서는 아스코르빈산의 첨가량에 관계없이 모든 시간에서 Pd의 침전율은 거의 일정하여, 재용해 현상이 나타나지 않았다. 질산 농도 3.0M에서는 아스코르빈산을 0.03M이상 첨가한 경우에는 정치 시간에 관계없이 일정하였으나 0.025M이하에서는 1일 이상 정치 후 Pd의 침전율은 약 5%이하로 감소하였다. 용액의 질산 농도가 높고 첨가된 아스코르빈산의 양이 많지 않은 경우 생성된 Pd금속은 1일 이내에 재용해되는 것으로 나타났다. 실험시 목적에 의하면 아스코르빈산을 첨가 후 교반을 시작하면서 침전물이 즉시 생성되어 아스코르빈산에 의한 Pd^{2+} 이온의 환원 반응은 급속히 진행되었으며, 용액의 질산 농도가 높고 아스코르빈산의 첨가량이 적은 경우 생성된 침전물은 교반 중에 재용해되는 현상이 나타났다. 이는 질산 농도가 높으면 생성된 Pd 침전물이 평형에 도달하면서 재용해되고, 아스코르빈산 농도가 증가하면 과잉으로 남아있던 아스코르빈산이 재용해되는 Pd이온을 전부 Pd금속으로 재환원시켜 주기 때문인 것으로 생각된다.

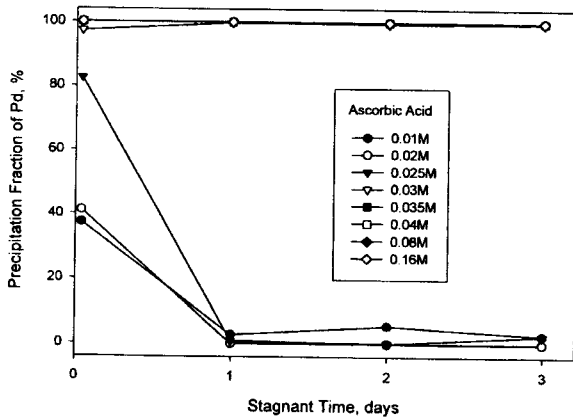
3.3. Pd 침전물의 특성

Fig. 7은 3가지 성분계에서 얻어진 침전물의 XRD 양상 (spectrum)으로서, XRD는 Cu K선을 이용하여 2.4°/min의 주사속도(scanning speed)로 $2\theta = 35 \sim 90^\circ$ 까지 측정하였다. XRD의 양상을 비교하면, 성분계에 무관하게 모든 침전물의 주구조는 Pd 금속의 결정 형태를 보이고 있으나 그 양상이 매끄럽지 못한 것으로 나타났다. 이는 Pd 침전물이 급속히 생성된 후 질산용액과 평형에 도달하면서 침전물이 재용해와 재환원이 이루어지는 과정에서 일어난 현상으로 생각된다.

Fig. 8은 1성분계와 10성분계에서 얻어진 Pd침전물의 SEM사진



(a) [HNO₃] = 0.5 M



(b) [HNO₃] = 3.0 M

Fig. 6. Precipitation fraction of Pd with stagnant time for several ascorbic acids.

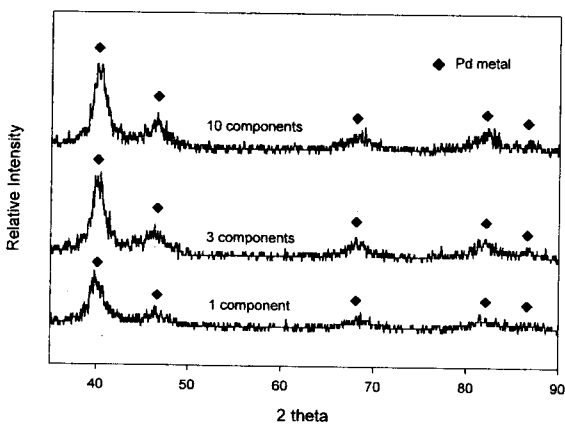
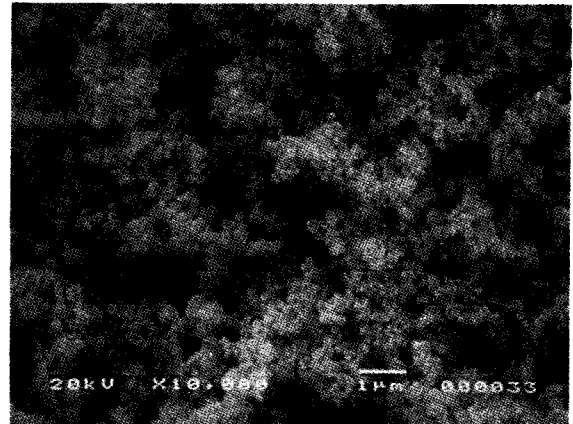
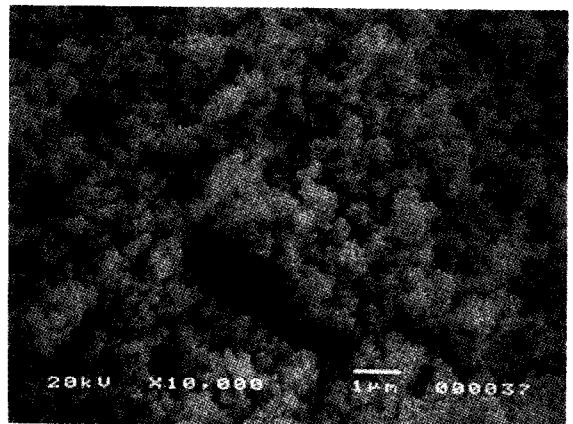


Fig. 7. XRD patterns of Pd precipitates.

으로 1성분계와 10성분계의 침전물은 1 μm 이하의 작은 구형 입자가 응집(aggregation)된 형태를 보여 주고 있다. 이는 아스코르빈산에 의한 Pd²⁺이온의 환원반응이 급속히 진행되어 침전물의 입자 크기가 작은 것으로 생각되며, 입자 형태가 구형의 결정 형태를 띠면서도 매끄럽지 못한 것은 XRD의 결과와 마찬가지로 Pd 침전물이 재용해와 재환원 과정을 거치면서 나타난 현상으로 판단된다.



(a) 1 component



(b) 10 components

Fig. 8. SEM photographs of Pd precipitates.

4. 결 론

아스코르빈산의 금속이온들에 대한 환원특성을 이용하여 다성분계로 구성된 모의고준위폐액 내에 함유된 금속이온들 중 Pd를 선택적으로 침전 분리하였다. 군분리공정 중 전처리 단계인 개미산에 의한 탈질공정을 거친 후의 질산 농도인 0.5 M에서는 0.04 M의 아스코르빈산을 첨가함으로써 99.5% 이상의 Pd를 침전 분리시킬 수 있었다. 아스코르빈산에 의한 Pd 이온의 환원 반응은 질산농도가 중요한 역할을 하며, 질산농도가 증가할 수록 Pd의 침전율은 감소하였다.

용액의 질산농도가 높고 아스코르빈산의 첨가량이 적은 경우 생성된 Pd 침전물은 평형에 도달하면서 재용해 현상이 나타났다.

생성된 Pd 침전물은 모의용액의 성분계와 관계없이 Pd금속의 결정이었으며, 1.0 μm 이하의 입자가 응집된 형태로 나타났다.

참 고 문 헌

1. J. H. Yoo et al., KAERI/RR-1632/95(1996).
2. G. A. Jensen, C. A. Rohrmann, and L. D. Perrigo, PNL-SA-8328(1980).
3. G. A. Jensen, PNL-SA-12972(1985).
4. G. A. Jensen, A. M. Platt, and G. B. Mellinger, *Nucl. Technol.*,

- 65, 305(1984).
5. F. J. Smith and H. F. McDuffie, *Separation Sci. Technol.*, **16**, 1071(1981).
 6. L. D. McIsaac, *Separation Sci. Technol.*, **17**, 387(1982).
 7. W. W. Schults, RHO-SA-51(1980).
 8. J. V. Panesko, ARH-1552(1970).
 9. Y. Kondo and M. Kubota, *J. Nucl. Sci. & Technol.*, **29**, 140 (1992).
 10. W. W. Carlin and W. B. Darlington, U. S. Patent 3922231 (1975).
 11. E. H. Kim et al., *J. Nucl. Sci. & Technol.* **34**, 283(1997).
 12. M. Kubota and T. Fukase, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **17**, 783 (1980).
 13. E. H. Lee, D. S. Hwang, K. W. Kim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 404(1995).
 14. P. Martinez, J. Zuluaga, D. Uribe, and R. van Eldik, *Inorganica Chimica Acta*, **136**, 11(1987).
 15. E. Pelizzetti, E. Mentasti, E. Pramauro, *Inorg. Chem.*, **17**, 1181(1978).
 16. R. Sanehi, R. M. Mehrotra, and S. P. Mushran, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1753(1975).
 17. N. H. Williams and J. K. Yandell, *Aust. J. Chem.*, **35**, 1133 (1982).
 18. R. C. Weast, "CRC handbook of chemistry and physics", 70 ed., D-151, CRC Press(1989).
 19. C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **20**, 4449(1981).