

질산매질에서 Fe(II)에 의한 Np(V)의 환원

정동용, 이일희

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150
ndychung@kaeri.re.kr

일반적으로 산용액에서 넵투늄은 Np(IV), Np(V), Np(VI)의 산화 상태에 해당되는 Np^{4+} , NpO_2^{2+} , NpO_2^{2+} 로 각각 존재하며, 낮은 질산농도에서 넵투늄은 주로 Np(V) 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 질산농도가 증가함에 따라 불균등화 반응이 일어나 Np(V)는 Np(IV)와 Np(VI)가 된다. 이들의 분포는 용액의 질산농도 등에 따라 변하는 것으로 알려져 있다. 사용후핵연료의 Purex 공정 중에는 넵투늄이 주로 Np(V)로 존재한다는 보고가 있는가 하면 Np의 일부는 Np(IV)와 Np(VI) 산화상태로 존재한다는 보고도 있다. 넵투늄은 목적과 분리 방법에 따라 적절한 산화제나 산화제를 사용하여 이들 원소들의 산화 상태를 조절함으로써 분리할 수 있다. 넵투늄의 산화상태 조절에는 전기화학적 방법이나 여러 가지 산화·환원제를 이용할 수 있다. 넵투늄을 특정한 산화상태로 조절할 때 대상 넵투늄의 산화상태 분포를 미리 알고 있어야 산화수 조절방법을 선정하고 공정이나 실험 조건을 조절하기 용이하다. 넵투늄의 산화상태들 중 Np(V)는 질산용액에서 가장 안정된 산화상태이다.

본 연구에서는 Fe(II)에 의한 Np(V)의 환원과 질산 매질에서 환원된 Np(IV)의 안정성을 실험을 통해 살펴 보았다. Np(V)는 하이드라진, 하이드록실아민, 과산화수소 등의 환원제에 의해 Np(IV)로 환원되는 데 이들이 의한 환원은 매우 느린 속도와 다소 높은 온도 상태를 요하기도 한다. 이들과 달리 Fe(II)은 매우 빠른 환원속도를 갖는 환원제로 산 매질에서 아래와 같은 반응식에 의해 Np(V)를 Np(IV)로 환원시킨다고 알려져 있다.



이때 환원반응은 Fe(II)에 의한 환원이 일어나 역반응으로 Np(IV)가 다시 Fe(III)에 의한 산화도 같이 일어난다고 한다. 결과적으로 속도식은 상온에서 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d}{dt} [Np(V)] = k_2 \frac{[Np(IV)][Fe(III)]}{[H^+]^3} - k_1 [Np(V)][Fe(II)][H^+]^{1.38}$$

여기서 $k_1=15.7 M^{-2.38}/min$, $k_2=1.71 M^2/min$ 이다.

Fig.1은 $[HNO_3]=0.8M$, $[Np(V)]=0.001M$ 일때 환원제로 $[Fe(II)]=0.05M$ 을 사용하여 Np(V)를 Np(IV)로 환원시킬 때 5분 이내에 99% 이상의 Np(V)가 Np(IV)로 환원됨을 볼 수 있는 것으로 시간에 따른 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. Np(V)은 980nm에서, 환원에 의한 Np(IV)는 966nm에서 스펙트럼 피크를 나타내었다. 이는 위의 환원속도식으로부터 계산된 결과와도 일치하는 결과이다. 그러나 환원된 Np(IV)는 매우 불안정하여 시간이 지나감에 따라 다시 Np(V)로 산화되고 있음을 볼 수 있다. 이는 용액중에 존재하는 아질산에 의한 Np(V)로의 재산화에 기인한 것이다. Np(IV)의 재산화를 방지하기 위해 안정제로 하이드라진을 사용하는 경우 낮은 질산농도에서는 일주일 이상 안정적으로 Np(IV) 상태가 유지되나 질산농도가 높은 경우 증가할수록 보다 쉽게 Np(V)로 재산화가 일어남을 볼 수 있었다.

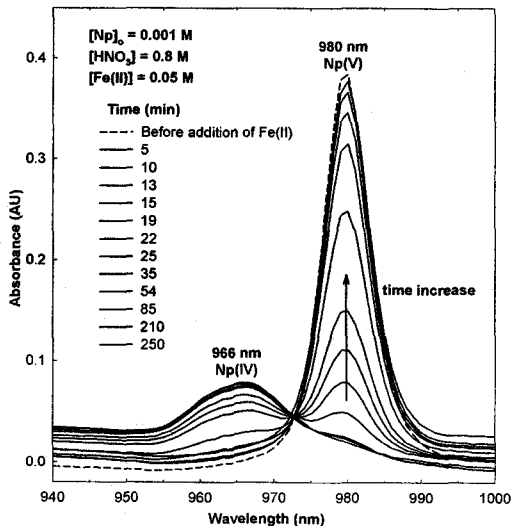


Fig.1 Variation of absorption spectra of Np by addition of Fe(II) in the nitric acid solution.