

브롬-에틸아세테이트 용매에 의한 란탄족 금속 선택용해 특성연구

조영환, 최혜진, 박관희, 손세철, 박용준

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

yhcho@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로프로세싱공정에 의한 사용후핵연료처리공정에서 우라늄, TRU 및 핵분열에 의해 생성된 란탄족 금속산화물들은 금속환원반응에 의해 해당 금속으로 환원된다. 이 환원공정 반응율을 확인하기 위해 해당 금속의 산화물로부터 금속으로의 전환율을 측정한다. 지금까지 쓰이는 방법으로는 반응생성물에서 해당 금속을 선택적으로 용해시켜 분석하는 방법으로, 우라늄에 대해 널리 적용되었다. 이 때 사용되는 용매는 브롬-에틸아세테이트 혼합용액이었다. 사용 후 핵연료에는 란탄족산화물이 공존하기 때문에 파이로프로세싱에 의한 사용후핵연료에 존재하는 란탄산화물의 환원율을 결정할 필요가 있다. 하지만, 란탄족금속에 대한 선택용해에 대한 체계적인 연구결과가 보고된 바 없다.

본 연구에서는 파이로프로세싱의 환원공정의 란탄족금속전환율 결정을 위한 화학분석법 개발의 일환으로 란탄금속, 란탄산화물의 브롬-에틸아세테이트 용매에 대한 용해특성을 조사하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

란탄족 금속 및 산화물의 브롬-에틸아세테이트에 의한 용해특성을 확인하는 것이 금속과 산화물이 공존하는 파이로공정 금속전환체에 대한 적용에서 관건이된다. 따라서 본 연구에서는 사용후핵연료 중에 존재하는 대표적 란탄족 금속과 산화물에 대해 각각 브롬-에틸아세테이트 용매에 의한 용해율을 측정하였다. 실제 사용후 핵연료에 존재하는 주요 란탄원소인 Nd, Sm, Gd, La를 대상으로 선정하였다. 용해방법은 금속 우라늄에 대해 적용된 문헌 [1]을 따랐다.

2.2 실험

란탄금속의 용해에는 약 0.1 g 시료를 취해 유리 비이커로 옮겨 40 mL ethyl acetate, MgO 0.3 g, 브롬수 4 mL를 가하고 약 2시간 교반하였

다.(Fig. 1)녹인 후 용액을 원심분리기로 분리한다. 위 방법으로 녹지 않은 란탄산화물 등 잔류고형 성분은 질산 6mL, 염산 2mL, HF 1.5 mL 혼합용매를 이용하여 완전히 녹이고 이를 여과하여 분석한다.

최종 농도분석에는 유도 결합 플라즈마 원자방출 분광기(ICP-AES) 방법을 이용하였다. 실험에 사용한 주요 시약은 Ethyl acetate, ACS reagent $\geq 99.5\%$, Bromine 99.5% A.C.S reagent 및 란탄산화물 일급시약 ≥ 99.5 (모두 SIGMA-ALDRICH 제품)을 사용하였다. 란탄금속은 순도 $\geq 99.5\%$ 를 AMS Korea로부터 구입하여 사용하였다.

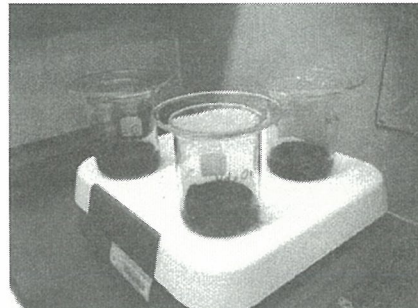


Fig. 1. Selective dissolution of metallic lanthanide metals in bromine ethyl-acetate solvent.

3. 결과 및 토의

실험에 사용된 란탄금속의 용매에 의한 분석결과를 Table 1.에 나타내었다. 이는 각 시료에 대해 duplicate 측정에 의한 결과이다.

4개 란탄금속 모두 용매에 의해 85% 이상 용해되는 것으로 나타났다. 용해데이터가 ~90% 수준에 머무는 이유로는 공기중에 노출 될 때 금속시료가 산화되기 때문이다. 금속시료는 공기, 습도에 매우 민감한 것으로 알려졌다. 본 실험에는 bulk 금속시료를 잘라서 사용하였다. 하지만 Nd의 경우 표면적이 넓은 분말형 금속시료를 사용하였을

경우 75% 수준으로 떨어졌다. La 은 공기중에서 가장 쉽게 산화물을 형성하는 것으로 알려졌다.

Table. 1. Chemical Analysis data of selective dissolution of metallic lanthanides by bromine-ethyl acetate solvent.

metallic lanthanides	weight %
Nd	90.1
Sm	90.2
Gd	94.0
La	85.5

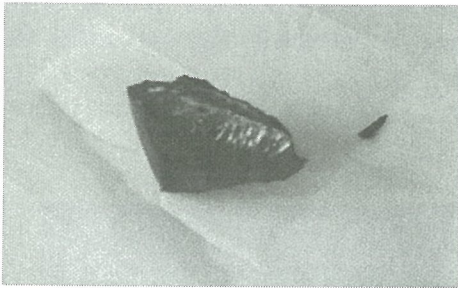


Fig. 2. Bulk Nd metal. Surface is easily oxidized, therefore shiny metallic portion was used for dissolution.

Bulk 시료도 공기중 산화에 민감하다. 이로 인해 구매시에는 공기산화물을 방지하기 위해 oil 코팅상태로 공급된다. Fig. 2. 는 Nd 금속의 절단면을 나타낸 것으로 표면산화가 쉽게 진행됨을 보여준다. 매 실험에 표면산화가 되지 않는 부분을 실험에 골라서 사용하였다.

Table 2. Chemical Analysis data of dissolution of lanthanide oxides by bromine-ethyl acetate solvent.

lanthanide oxides	weight %
Nd ₂ O ₃	0.05
Sm ₂ O ₃	0.04
Gd ₂ O ₃	0.05
La ₂ O ₃	0.05

Table 2. 에는 Table 1에서 얻은 결과와 동일한 용해조건에서 란탄족산화물의 용해 분석결과를 나타내었다. 란탄족산화물은 브롬-에틸아세테이트 용매에 의해 용해되지 않는 것으로 나타났다. 이는 파이로환원공정에 의한 금속전환체인 금속/산화물 혼합물에서 금속란탄성분만 선택적으로 녹여낼 수 있고, 이로부터 란탄족산화물의 금속전환율을 결정할 수 있음을 의미한다.

이상의 결과로부터 브롬-에틸아세테이트 용매를 사용한 란탄족금속 선별용해법으로 란탄산화물의 금속전환율결정이 가능함을 확인하였지만 동시에 몇 가지 문제점도 확인하였다. 분석 에러를 줄이기 위해서는 공기 및 수분에 민감한 란탄금속 시료준비 및 취급을 글로브박스 안에서 하고, 시료준비 후 용해를 위한 대기시간을 최소화해야 할것으로 판단된다. 향후 이를 보완한 용해 실험 및 파이로공정 금속환원체에 대한 적용실험이 수행될 예정이다.

4. 결론

브롬-에틸아세테이트 용매를 사용해 란탄금속-산화물 혼합체에서 금속만을 선별 용해하였다. 이 방법을 적용함으로써 파이로공정의 금속전환체에서 란탄금속전환율 결정이 가능함을 확인하였다.

5. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

6. 참고문헌

[1] R. Larsen. Analytical Chemistry Vol. 31. No. 4. pp. 545-549, 1959