

차아인산에 의한 모의 폐액내 Pd 분리

권선길[†] · 황두성 · 정동용 · 이일희 · 유재형

한국원자력연구소

(1998년 2월 27일 접수, 1998년 9월 3일 채택)

Separation of Pd from the Simulated Liquid Wastes by using Hypophosphorous Acid

Seon Gil Kwon[†], Doo Seong Hwang, Dong Yong Chung, Eil Hee Lee
and Jae Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 27 February 1998; accepted 3 September 1998)

요 약

차아인산을 이용하여 모의 폐액에 함유된 팔라듐을 선택적으로 환원 침전시키는 연구를 수행하여 얻은 결과는 다음과 같다. 팔라듐을 환원 침전시키기 위해서는 차아인산 농도가 약 0.03-1.0 M, 질산농도가 약 1.0 M, 정치시간이 48시간 이내가 좋았다. 이 조건에서 팔라듐의 침전율은 99% 이상이었으며, 공존원소인 로듐, 루테튬, 세슘, 니켈과 철들은 거의 침전되지 않았으나 스트론튬만이 약 25% 침전되었다. 그리고 팔라듐의 침전율은 차아인산 농도가 증가함에 따라 증가하고, 질산농도가 증가하면 감소하였다.

Abstract—The separation of palladium from the simulated liquid wastes was experimentally examined in a reduction process with hypophosphorous acid. The obtained main results were as follows: A favorable hypophosphorous acid concentration region was found to be from 0.03 M to 1.0 M. The appropriate nitric acid concentration was confirmed to be about 1.0 M. The suitable stagnant time was found to be within 48 hours. The precipitation fraction of palladium in the simulated liquid wastes was determined to be over 99%. The precipitation fraction of other elements(Rh, Ru, Cs, Ni and Fe) in the simulated liquid wastes was extremely low, and that of Sr was about 25%. The precipitation fraction of palladium was improved with increasing hypophosphorous acid concentration and decreasing nitric acid concentration.

Key words: Hypophosphorous Acid, Palladium, Reduction Process

1. 서 론

백금족 원소는 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 백금(Pt)으로 구성되어 있으며, 전 세계에 공급되고 있는 천연 백금족 원소의 대부분은 러시아와 남아프리카공화국, 일부는 캐나다에서 생산되고 있다. 그리고 지각 중에는 Ru<0.4 ppb, Rh 0.4 ppb, Pd 4 ppb, Os<0.4 ppb, Ir 0.4 ppb, Pt 2 ppb 정도로 미량 존재하여, 전 세계 백금족 원소의 총 매장량은 16만톤 정도로 추정되며 연간 생산량은 대략 200톤이다[1,2]. 그리고 핵연료 처리공정에서 발생하는 고준위 폐액(HLLW)에도 화학적으로 독성이 강하고 반감기가 매우 긴 악티나이드 원소와 백금족과 같은 유용원소 등을 포함하여 여러 핵종들이 함유되어 있다.

백금족 원소는 탁월한 화학촉매 작용, 우수한 내부식성, 높은 용접 및 전기전도성 등과 같은 특수한 기능 때문에 중요 기능 소재로 광범

위하게 사용되고 있으나 한정된 천연 존재량 때문에 사용후 핵연료 내에 잔존하는 우라늄의 핵분열 생성물인 팔라듐, 로듐, 루테튬을 회수하여 백금족 원소의 자원으로 활용하기 위한 많은 연구가 수행되어 기술이 급속히 진전되고 있다[2,3].

지금까지 알려진 고준위 폐액으로부터 백금족 원소를 분리, 회수하는 방법으로는 연추출법, 용융금속 추출법, 이온교환법, 흡착법, 침전법, 증류법, 전해환원법 등이 있으나 분리 및 회수 공정이 어렵고, 경제성이나 안전성 면에서 실용화 및 이용에 한계가 있으며, 이들을 분리, 회수하여 정제하기 위한 고도의 분리 및 정제 기술 확립이 요구되어 많은 연구가 수행되고 있다[1-8]. 이들 방법 중 비교적 실용화 가능성이 있는 것으로는 고준위 폐액에 개미산(formic acid)을 첨가하여 가열하여 주는 탈질공정으로 질산농도를 감소시켜 백금족 원소를 침전물로 회수하는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 가열을 해주어야 하고 pH 조절이 어렵다고 알려져 있다.

그래서 본 연구에서는 고준위 폐액의 각 성분 농도와 같게 모의 폐액을 제조하여 팔라듐을 선택적으로 분리하는 연구를 수행하였다.

[†]E-mail: sgkwon@nanum.kaeri.re.kr

그 결과 모의 폐액 중의 팔라듐만을 선택적으로 분리할 수 있는 환원제를 선정하였고, 환원제의 농도, 질산농도, 정치시간 및 공존원소가 팔라듐의 환원침전에 미치는 영향을 조사하여 최적조건을 제시하였으며, 각 원소들의 침전거동을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 모의 폐액 제조

고준위 폐액은 강한 질산용액으로 MA 원소(Minor Actinide: Np, Am, Cm 등), RE 원소(Rare Earth: Nd, Eu, Ce, La, Y 등), 전이 원소(Ni, Fe, Zr, Mo 등), 알칼리금속(Cs, Rb 등), 알칼리토금속(Sr, Ba 등) 및 백금족 원소(Pd, Rh, Ru 등)를 함유하고 있다. 이 핵종들을 화학적 특성이 유사한 군(group)으로 묶어 분리하는 군분리 연구를 위해 본 연구팀에서는 모의 폐액을 제조하여 TBP(tributyl phosphate) 추출제에 의한 미량으로 존재하는 우라늄의 추출과 질산에 의한 역추출, 개미산 탈질에 의한 Mo, Zr의 공침전 분리 및 산도 저감화화이에 따르는 침전물의 여과특성, DEHPA(di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid)에 의한 MA/RE의 공추출과 DTPA(di-ethylene triamine pentaacetic acid)와 lactic acid혼합용액에 의한 MA/RE의 상호 분리 등의 연구를 수행하였다. 이와 같은 전 단계 공정을 거치면서 MA 원소와 RE 원소는 전부 제거되고 전이 원소, 알칼리금속, 알칼리토금속 및 백금족 원소만 남게 된다. 이들 원소 중에서 관심대상인 백금족 원소(Pd, Rh, Ru)와 양이 비교적 많고 선택적 분리를 하여야 되거나 공정에 영향을 줄 수 있는 원소들로 알칼리금속에서 Cs, 알칼리토금속에서 Sr 그리고 전이원소 계열에서 Ni 및 Fe를 각 원소 군들의 대표 원소로 선정하여 고준위 폐액의 각 성분 농도와 같게 모의 폐액을 제조하였다. 그리고 모의 폐액을 제조하기 위해 사용된 시약들은 Aldrich Chemical, Inc.에서 구입한 초순도급으로 그 대상 원소의 화학조성 및 화합물은 Table 1과 같다.

2-2. 측정방법

Ni와 Fe원소의 농도는 플라즈마 발광분석기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Model: Jobin Yvon JY38plus, polychromator JYOC)를 사용하여 측정하였다. 그리고 Pd, Rh, Ru원소들의 수용액 중 농도는 monochromator 형태의 ICP(JY38)를 사용하여 측정했고, Cs 및 Sr원소의 농도는 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrometer)로 측정하였다.

2-3. 실험방법

모의 폐액에 함유된 조성성분의 차이에 따른 각 원소의 침전을 변화는 먼저 기준이 되는 Pd만의 침전거동을 조사한 1성분계 모의 폐액과 이 폐액에 Rh이나 Ru를 함유시킨 2성분계 모의 폐액, 1성분 모의 폐액에 Rh과 Ru를 함유시킨 3성분계 모의 폐액, 3성분계 모의 폐

Table 1. Chemical composition of the simulated liquid waste

Component	Reagent used	Simulated HLLW conc.(M)	Component conc.(ppm)
Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0.018	1,915
Rh	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	0.008	823
Ru	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	0.034	3,436
Cs	CsNO_3	0.0371	4,929
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.0165	1,445
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.006	352
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.038	2,122

액에 Cs와 Sr이 첨가된 5성분계 모의 폐액, 마지막으로 5성분계 모의 폐액에 Ni와 Fe가 함유된 7성분계 모의 폐액을 제조하여 순차적으로 실험을 수행하였다. 그리고 침전실험은 15 ml disposable centrifuge tubes에서 수행되는데 모든 시약을 tube에 넣은 다음 최종적으로 환원제를 넣고 vortex mixer(Fisher type 37600)의 최대속도로 3분간 혼합한 후, 실험조건에 따라 24시간, 48시간, 72시간을 방치한 다음 원심분리로 고·액 분리를 하였다. 원심분리 후 일정량의 상등액을 채취하여 액 중 잔류원소의 농도를 측정하여 침전율을 계산하였다. 실험에 사용된 차아인산 농도는 Pd 침전식의 몰 비에 따른 차아인산의 주입량 결정과 과량 주입에 따른 Rh 및 Ru의 침전 가능성 확인을 위해 0.0048-0.48 M에서 수행하였고, 질산농도는 여러 방법의 재처리 공정 중에서 발생하는 고준위 폐액의 최고농도와 다른 원소에 영향을 주지 않고 탈질 가능한 농도를 기준으로 하여 0.5-6 M에서 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 환원제에 따른 백금족 원소의 침전 특성

모의 폐액의 초기 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 농도는 각각 0.018 M, 0.008 M, 0.034 M이고 질산농도가 1.0 M일 때, 팔라듐이 선택적으로 침전되는지를 확인하기 위해 각각의 모의 폐액에 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 농도보다 높은 0.03 M의 다른 환원제를 첨가하여 환원제에 따른 팔라듐, 로듐, 루테튬의 침전율을 Fig. 1에 나타내었다. 문헌에 의하면 HCOOH 는 가열하여 주면 질산이 탈질되어 침전이 일어났는데[13] 상온에서 실험을 수행하여 보니 탈질반응이 진행되지 않아 그림에서 보여주는 바와 같이 팔라듐, 로듐, 루테튬의 침전이 전혀 일어나지 않았으며 HCOOH 의 주입량을 증가시켜도 같은 결과를 나타내었다. 그리고 NaBH_4 를 첨가하면 주입 즉시 격렬한 반응과 함께 상분리가 일어나 팔라듐이 약 22.6 %, 로듐이 약 15.8 %, 그리고 루테튬이 약 10 %로 3성분 모두가 침전되어 팔라듐의 선택성이 없었고, 여기에 도시하지는 않았지만 NaBH_4 의 농도를 증가시키면 침전량만 다소 증가하였다. KOH 경우는 NaBH_4 와 같은 경향이거나 침전율은 NaBH_4 보다

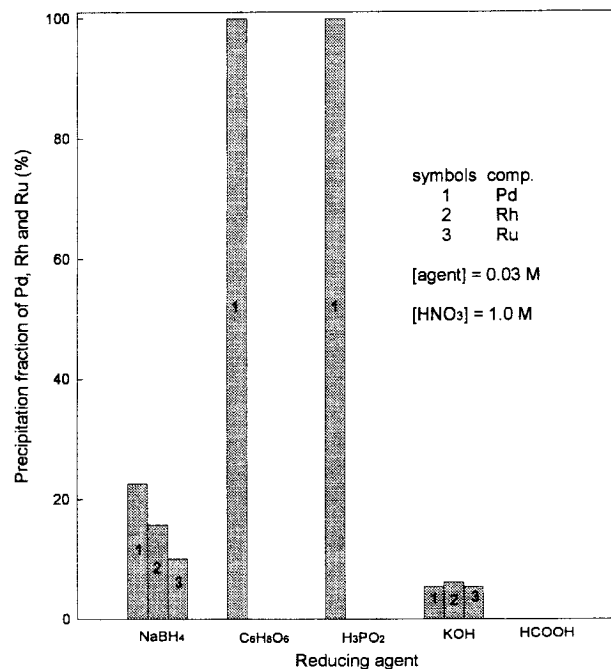


Fig. 1. Reduction of Pd, Rh and Ru by using different agents.

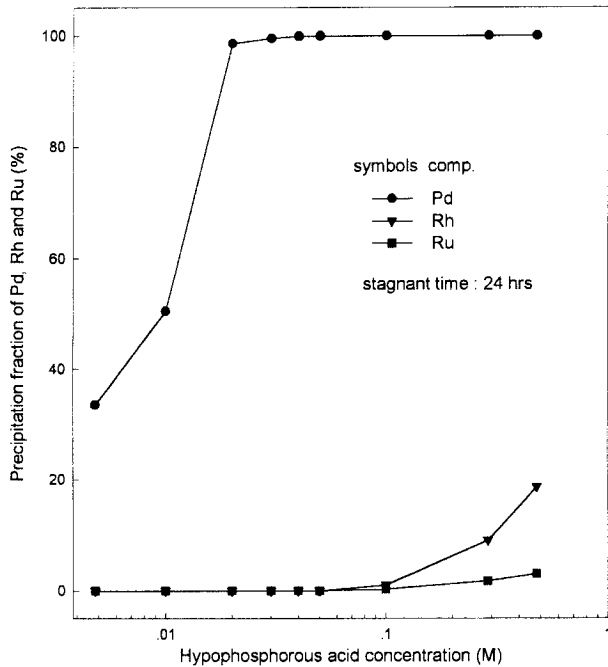
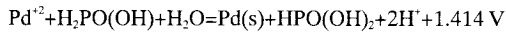
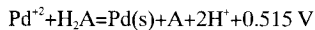


Fig. 2. Precipitation fractions of Pd, Rh and Ru with the hypophosphorous acid concentration for one component system at $[HNO_3]=1.0\text{ M}$.

훨씬 낮아 팔라듐이 약 5.6%, 로듐이 약 6.3%, 그리고 루테튬이 약 5.5%로 침전되어 팔라듐의 선택성은 없었고, KOH의 농도를 증가시키면 3성분 모두 침전율은 증가하나 $NaBH_4$ 보다는 침전율이 낮았다. 그리고 ascorbic acid(H_2A)와 H_3PO_2 의 경우, 로듐 및 루테튬은 전혀 침전되지 않았고, 팔라듐만이 다음과 같은 반응식에 의해 99% 이상 침전되어 3성분 중에서 팔라듐만을 선택적으로 분리할 수 있었다.



3-2. 고준위 모의 폐액에서 차아인산(H_3PO_2)에 의한 환원 침전

3-2-1. 차아인산 농도에 따른 Pd, Rh 및 Ru의 침전거동

Fig. 2는 질산농도가 1.0 M일 때 차아인산 농도를 0.0048 M에서 0.48 M까지 변화시키면서 단일성분으로 존재하는 팔라듐, 로듐 그리고 루테튬의 침전율을 도시한 그림으로 낮은 차아인산 농도에서의 변화를 쉽게 관찰하기 위해 X-축을 대수준금(logarithmic scale)으로 나타내었다. 그림을 보면 팔라듐의 침전율은 차아인산 농도가 0.0048 M일 때 약 34%이었던가 차아인산 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하여 0.03 M에서는 99% 이상이 침전되며, 그 이상에서는 거의 전부 환원 침전되고, 모의 폐액도 무색으로 변화했다. 그러나 로듐과 루테튬은 차아인산 농도가 약 0.05 M까지는 침전이 전혀 일어나지 않았고, 0.05-0.1 M에서는 침전이 미미하게 일어나다가 0.1 M 이상에서는 침전율이 증가하여 루테튬의 경우 차아인산 농도가 0.48 M일 때 약 3% 정도 침전이 일어나고, 로듐의 경우 이보다 큰 약 18% 정도 침전이 일어나 침전율 변화가 상대적으로 크게 나타났다. 이와 같은 현상을 설명하기 위해 Table 2[17]에 모의 폐액에 함유되어 있는 백금족 원소들의 산화-환원 표준 전위를 기술하였고, Table 2의 원소들의 반쪽 반응과 다음과 같은 차아인산의 산화-환원 반응[18]을 결합한 완전한 화학 반응식과 그때의 환원 전위를 Table 3에 나타내었다.

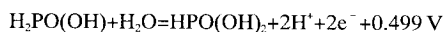


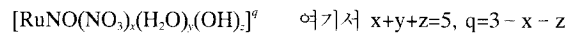
Table 2. Redox system and standard potentials of the platinum metals in the simulated high level liquid waste

Element	Oxidation-reduction system	Standard potential(V)
Pd	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd(s)$	+0.915
Rh	$Rh^{3+} + 3e^- = Rh(s)$	+0.76
Ru	$Ru^{4+} + e^- = Ru^{3+}$	+0.908

Table 3. Reduction potentials of each element by hypophosphorous acid

Reduction chemical reaction	Values of potential(V)
$Pd^{2+} + H_2PO(OH) + H_2O = Pd(s) + HPO(OH)_2 + 2H^+$	+1.414
$2Rh^{3+} + 3H_2PO(OH) + 3H_2O = 2Rh(s) + 3HPO(OH)_2 + 6H^+$	+3.017
$2Ru^{4+} + H_2PO(OH) + H_2O = 2Ru^{3+} + HPO(OH)_2 + 2H^+$	+2.315

Table 3을 보면 Ru는 침전되지 않고 Pd와 Rh가 금속으로 침전 가능할 것으로 예측되었으나 차아인산 농도가 1.0 M 미만에서는 Pd만이 침전되고 Rh와 Ru는 거의 침전되지 않았다. 이것은 화학평형 측면에서 보면 Rh이온이 환원되어야 하나 반응속도론적 측면에서 이 반응을 진행시키기 위한 활성화에너지가 필요하여 Rh금속으로 환원이 안된 것으로 생각된다. 따라서 촉매나 광화학적인 방법으로 Rh이온을 여기상태로 만든 후 차아인산을 사용하여 Rh를 환원시키는 방법을 사용하면 Rh의 침전 분리가 가능할 것으로 추정된다. 그리고 Rh 및 Ru와 차아인산과의 몰 비보다 차아인산이 과량으로 첨가 되면 Le Chatelier의 원리에 의해 로듐과 루테튬의 일부가 침전되고 [9], 질산용액에서 루테튬이 다음과 같은 다양한 착화물 형태로 존재하기 때문에 침전되기가 어려워 로듐보다 침전이 적게 일어난 것으로 사료된다[10].



3-2-2. Pd 침전에 미치는 공존원소의 영향

1성분계(Pd), 2성분계(Pd, Rh 또는 Pd, Ru), 3성분계(Pd, Rh, Ru), 5성분계(Pd, Rh, Ru, Cs, Sr), 그리고 7성분계(Pd, Rh, Ru, Cs, Sr, Ni, Fe)에서 질산농도가 1.0 M일 때, 차아인산 농도변화에 따른 팔라듐의 침전율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림을 보면 팔라듐의 침전율은 팔라듐이 단독으로 존재하거나, 로듐이나 루테튬과 함께 2성분계로 존재하거나, 아니면 3성분계, 5성분계, 7성분계로 존재하거나에 관계없이 앞에서 기술한 화학 반응식에 따라 차아인산 농도가 증가함에 따라 침전율이 증가하여 차아인산 농도가 0.03 M 이상이면 모든 계에서 팔라듐이 99% 이상 환원 침전되었다.

3-2-3. 공존원소(Rh, Ru, Cs, Sr, Ni, Fe)의 침전거동

1성분계, 2성분계, 3성분계, 5성분계 그리고 7성분계에 중복 함유된 각 원소들이 서로 다른 계에서의 침전율 변화가 있을 것으로 예상되었다. 그러나 실험결과 침전율 변화가 크지 않았으며 차아인산이 과량으로 첨가되어 Rh이 환원 침전되고 Sr이 공존하는 경우 Sr보다는 Rh이 환원 침전되기 쉬워 차아인산 농도가 0.48 M일 때에도 Sr의 영향으로 추정되는 Rh의 침전율 감소가 약 3%로 적게 나타나고 전체적인 경향이 동일하여 전부 도시하지 않고, 각 계를 대표해서 모든 공존원소의 침전거동을 동시에 관찰할 수 있는 7성분계만 Fig. 4에 나타내었다. 그림을 보면 로듐, 루테튬, 세슘, 니켈과 철은 차아인산농도가 약 0.05 M 이하에서는 전혀 침전이 일어나지 않았고, 약 0.05 M에서 약 0.1 M 사이에서는 미미하게 침전이 일어나다가 0.1 M 이상에서는 침전율이 증가하였다. 그러나 스트론튬은 차아인산 농도가 0.0048 M일 때 약 16%가 침전되었으며, 0.03 M에서는 약 25% 정도 침전되었고, 0.03-0.29 M에서는 스트론튬의 침전율은 변

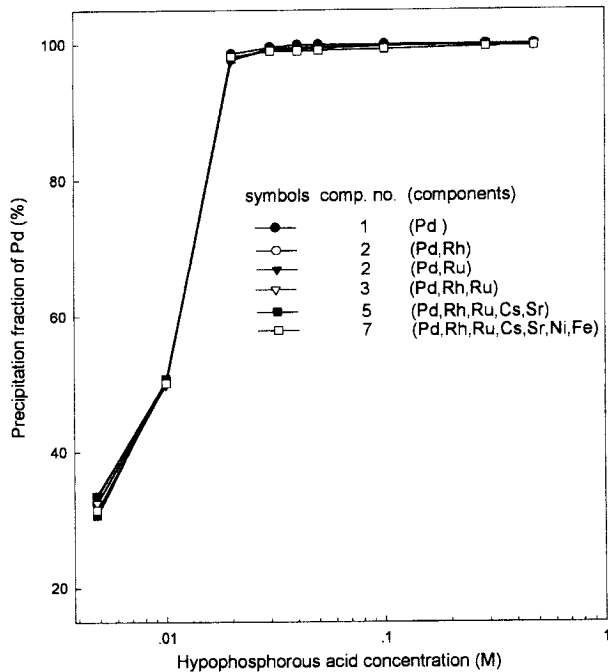


Fig. 3. Precipitation fraction of Pd with the hypophosphorous acid concentration for different component systems at $[HNO_3]=1.0$ M.

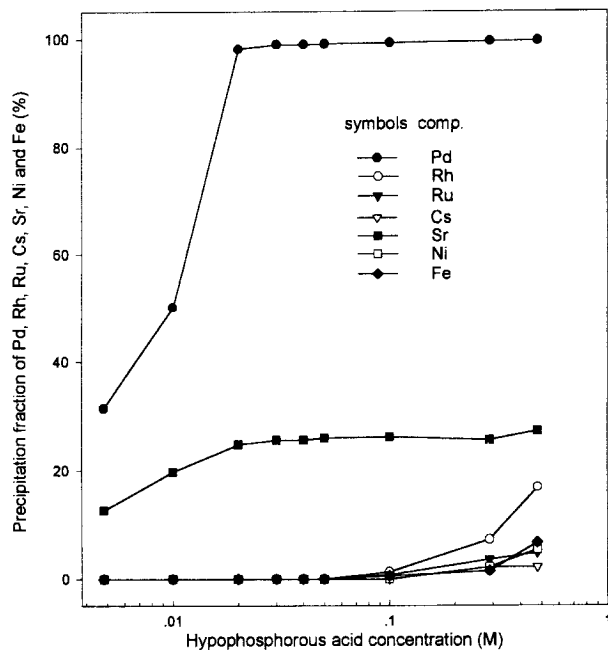


Fig. 4. Precipitation fractions of Pd, Rh, Ru, Cs, Sr, Ni and Fe with the hypophosphorous acid concentration for seven components system at $[HNO_3]=1.0$ M.

화가 없다가 약 0.29 M 이상이 되면 침전율이 약간 증가하는 경향을 보였다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 과량으로 차아인산이 첨가되면 Le Chatelier의 원리에 의해 침전이 되지 않던 이온들의 일부가 침전되어 일어나는 현상으로 생각된다[9]. 그리고 다성분계에서의 Sr의 침전 현상이 산화-환원전위에 의한 침전 현상만으로는 설명되지 않고 아마도 차아인산에 함유되어 있는 인(P)의 영향과 그 이외의 다른 요인에 의해 복합적으로 일어나는 현상으로 추정된다.

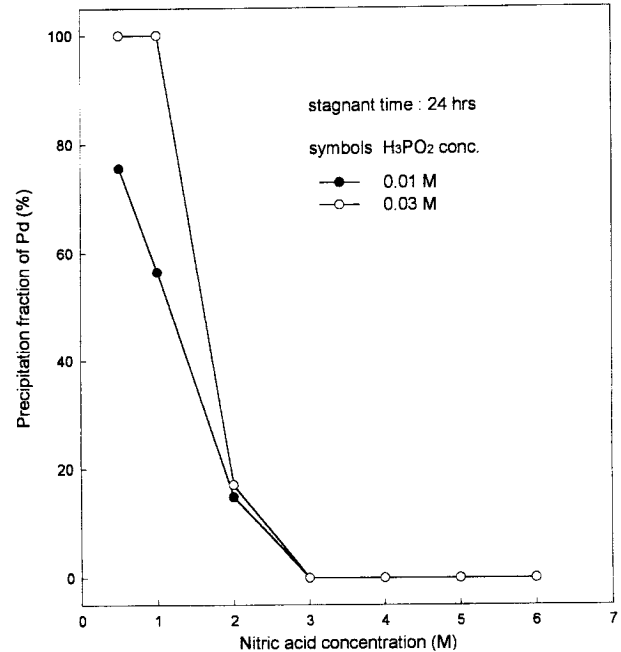


Fig. 5. Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration for different hypophosphorous acid concentrations.

3-3. Pd 침전에 미치는 질산농도의 영향

팔라듐이 단독으로 존재하며, 모의용액의 초기 $Pd(NO_3)_2$ 농도가 0.018 M이고, 차아인산 농도가 0.01 M과 0.03 M일 때, 질산농도 변화에 따른 팔라듐의 침전을 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 질산농도가 증가함에 따라 팔라듐의 침전율은 급격히 감소하여 질산농도가 약 3.0 M 이상에서는 팔라듐의 침전이 전혀 일어나지 않았다. 이는 앞에서 기술한 Pd의 화학 반응식에서 질산농도가 증가함에 따라 Pd는 이온 상태로 존재함을 예측할 수 있다. 따라서 질산농도가 증가함에 따라 Pd의 침전율은 감소함으로 Pd를 침전시키기 위해서는 더 많은 양의 차아인산이 필요한 것으로 판단된다. 그래서 차아인산 농도가 0.03 M인 경우 질산농도 0.5 M과 1.0 M에서 팔라듐의 침전을 변화가 거의 없었는데 이는 질산농도가 1.0 M에서도 팔라듐을 침전시키는데 필요한 차아인산의 양이 충분하여 질산농도 변화가 감지되지 않은 것으로 생각된다. Fig. 6은 팔라듐이 단독으로 존재하거나, 로듐이나 루테튬과 함께 존재하는 경우, 또는 로듐 및 루테튬과 함께 존재하는 경우의 질산농도 변화에 따른 팔라듐의 침전을 변화를 도시하였다. 그림을 보면 팔라듐이 단독으로 존재하는 경우와 다른 원소들과 함께 존재하는 경우 모두가 질산농도 1.0 M 이하일 때는 팔라듐 침전율의 변화가 거의 없었고, 질산농도가 1.0 M 보다 커지면 팔라듐이 단독으로 존재하는 경우에는 질산농도가 증가함에 따라 팔라듐의 침전율이 급격히 감소하나, 그 외의 경우 질산농도가 1.0 M보다 크고 대략 3.0 M 사이에서는 팔라듐의 침전을 하라기 완만하게 일어나서 질산농도가 3.0 M이 되어도 침전율이 약 78% 이상을 유지하다가 그 이상이 되면 급격히 감소하여 4.0 M 정도에서는 전혀 침전이 일어나지 않았다. 그리고 질산농도가 약 1.0 M에서 3.0 M 사이에서는 팔라듐이 로듐과 같이 존재하는 경우가 루테튬과 함께 있는 경우보다 팔라듐의 침전율이 약간 높고, 로듐과 루테튬이 다 함께 존재하는 경우가 그 중간 정도를 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 같은 질산농도에서 Pd만이 존재하는 경우가 로듐이나 루테튬과 함께 존재하는 경우에 비해 팔라듐의 용해도가 감소되고 앞에서 기술한 바와 같이 질산용액에서의 루테튬 이온들의 형태가 복잡하여 일어난 현상으로 생각된다[10].

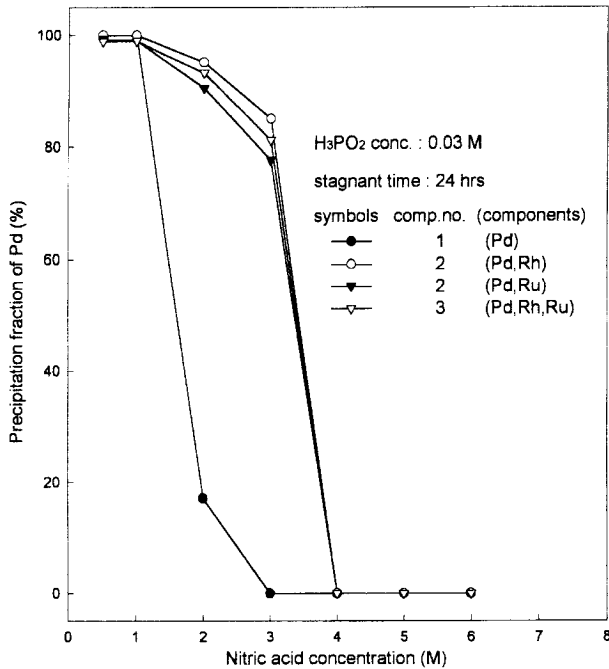


Fig. 6. Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration for different component systems.

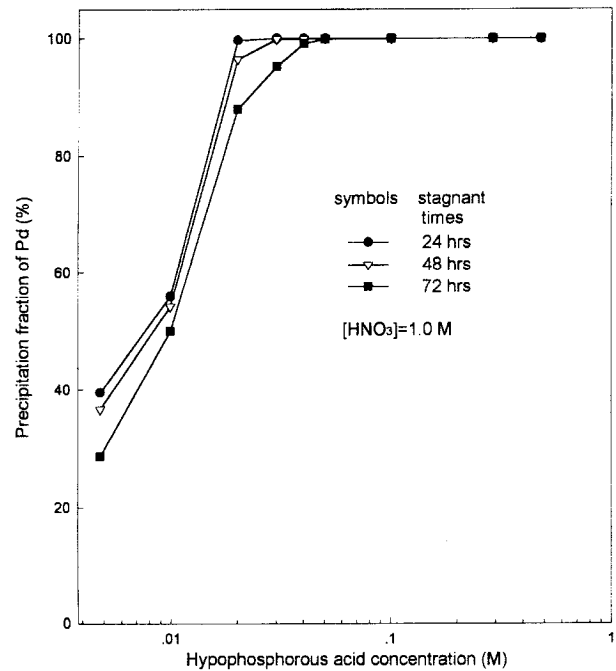


Fig. 8. Precipitation fraction of Pd with the hypophosphorous acid concentration for different stagnant times.

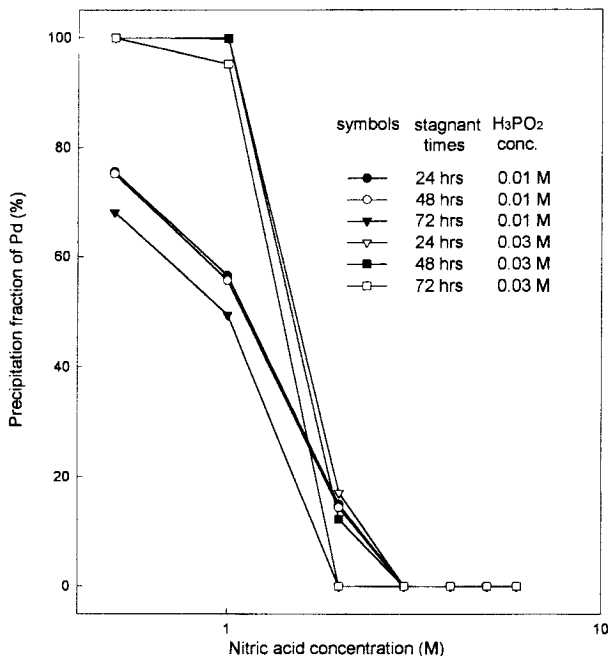


Fig. 7. Precipitation fraction of Pd with the nitric acid concentration for different stagnant times.

3-4. Pd 침전에 미치는 정지시간의 영향

Fig. 7에 팔라듐이 단독으로 존재하며 모의용액의 초기 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 농도가 0.018 M이고, 차아인산 농도가 0.01 M과 0.03 M일 때, 질산 농도 변화에 따른 팔라듐의 침전을 변화를 정지시간에 따라 도식하였다. 그림을 보면 차아인산 농도가 0.01 M인 경우 전 질산농도 범위에서 팔라듐의 침전율은 정지시간이 48시간에 도달하기까지는 거의 변화가 없다가 72시간에서는 감소하였고, 차아인산 농도가 0.03 M인 경우 약 1.0 M의 질산농도까지는 정지시간이 48시간이 되어도

팔라듐의 침전을 변화가 거의 없다가 72시간에서는 감소하였으며, 그 이상의 질산농도에서는 정지시간이 길어짐에 따라 팔라듐의 침전율은 감소하였다. 이는 팔라듐 침전물이 질산농도가 증가하면 용해도가 증가하여 팔라듐 침전물이 정지시간에 따라 재용해되기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 8은 차아인산 농도를 0.0048 M에서 0.48 M으로 변화시키면서 정지시간 변화에 따른 팔라듐의 침전을 변화를 도식하였다. 그림을 보면 차아인산 농도가 약 0.03 M이면 정지시간이 48시간이 되어도 팔라듐의 침전을 변화는 없었고, 72시간에서는 약간 감소하였으나 차아인산 농도가 0.05 M 이상이 되면 72시간의 정지시간에서도 팔라듐의 침전을 변화는 관찰되지 않았다. 이는 차아인산 농도가 증가하면 과량으로 남아 있던 차아인산이 재용해되는 팔라듐 이온을 전부 팔라듐 금속으로 재환원 및 재침전시켜 주기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

모의 폐액에 함유되어 있는 팔라듐을 선택적으로 분리하기 위한 환원제 선정 실험과 차아인산 농도를 0.0048-0.48 M, 질산농도를 0.5-6.0 M, 정지시간을 24-72시간으로 변화시키면서 공존원소들이 팔라듐의 환원 침전에 미치는 영향과 거동을 조사하여 얻어진 실험결과 는 다음과 같다.

- (1) 고준위 폐액에서 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 이나 H_3PO_2 를 사용하면 팔라듐을 선택적으로 분리할 수 있다.
- (2) 질산농도가 1.0 M에서는 성분계에 무관하게 차아인산 농도가 증가함에 따라 팔라듐의 침전율은 증가하여 차아인산 농도가 0.03 M 이상이면 99% 이상이 환원 침전되었다.
- (3) 질산농도가 1.0 M, 차아인산 농도가 0.0048-0.1 M에서는 팔라듐과 공존하는 로듐, 루테튬, 세슘, 니켈과 철들은 거의 침전되지 않았으나 스트론튬만이 약 25% 침전되었다.
- (4) 팔라듐이 단독으로 존재하고 차아인산 농도가 0.01 M과 0.03

M인 경우, 질산농도가 증가함에 따라 팔라듐의 침전율은 급격히 감소하여 질산농도가 약 3.0 M이 되면 팔라듐은 전혀 침전되지 않았다.

(5) 질산농도가 1.0 M이고 차아인산 농도가 약 0.03 M이면 정치시간이 48시간이 되어도 팔라듐의 침전율 변화는 없었고 72시간의 정치시간에서는 약간 감소하였으나, 차아인산 농도가 0.05 M 이상이 되면 72시간의 정치시간에서도 팔라듐의 침전율 변화는 관찰되지 않았다.

참고문헌

1. Jensen, G. A.: *PNL-SA-8358*(1980).
2. Jensen, G. A.: *PNL-SA-12972*(1985).
3. Mellinger, G. B. and Jensen, G. A.: *PNL-4116*(1982).
4. Panesko, J. V.: *ARH-733*(1968).
5. Panesko, J. V.: *ARH-911*(1968).
6. Bush, R. P.: *Platinum Metals Rev.*, **35**(4), 202(1991).
7. Colvin, C. A.: *ARH-1346*(1969).
8. McDuffie, H. F.: *ORNL/TM-6654*(1979).
9. Harris, D. C.: "Quantitative Chemical Analysis", 3rd ed., Freeman, W. H. and Company, San Francisco(1982).
10. Schulz, W. W., Burger, L. L., Navratil, J. D. and Bender, K. P.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate", Vol. III, 82-95, CRC Press, Inc., Florida(1990).
11. Liljenzin, J. O., Persson, G., Svantesson, I. and Wingefors, S.: *Radiochim. Acta*, **35**, 155(1984).
12. Liljenzin, J. O., Rydberg, J. and Skarnemak, G.: *Sep. Sci. Technol.*, **15**(4), 799(1980).
13. Kondo, Y. and Kubota, M.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**(2), 140(1992).
14. Naito, K., Matsui, T., Nakahira, H. and Kitagawa, M.: *J. Nucl. Mat.*, **184**, 30(1991).
15. Rizvi, G. H., Mathur, J. N., Murali, M. S. and Iyer, R. H.: *Sep. Sci. Technol.*, **31**(13), 1805(1996).
16. Motojima, K.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **27**(3), 262(1990).
17. Weast, R. C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70th ed., D-151, CRC Press, Inc., Florida(1989).
18. Rieger, P. H.: "Electrochemistry", Prentice-Hall International, Inc., London(1987).