

TBP에 의한 Zr와 Hf의 추출분리에 미치는 분배계수와 리론단수의 영향

최광철, 황준혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

린산트리부틸에스테르(TBP)에 의한 지르코늄(Zr)과 하프늄(Hf)의 추출분리에서 Zr의 순도와 거둬들은 주로 TBP에 대한 Zr와 Hf의 분배계수 및 리론단수에 의하여 결정된다.[1, 3]

론문에서는 TBP에 의한 Zr 및 Hf추출분리공정의 물질바란스에 기초하여 Zr의 순도와 거둬들에 미치는 Zr와 Hf의 분배계수 및 리론단수의 영향을 고찰하고 Zr의 추출률을 95%이상으로 높이면서 Zr속의 Hf함량이 $10^{-4}\%$ 이하로 되도록 하는데 필요한 조건을 론의하였다.

물질바란스 및 농도관계설정

TBP에 의한 Zr 및 Hf추출분리공정은 추출부와 세척부로 구성되어있다. 추출부에서는 원료용액(실제로 질산지르코늄의 질산용액)속의 Zr를 추출용매(실제로 질산이 포함되어있는 60% TBP-케로신용액)로 추출하며 세척부에서는 Zr와 함께 추출된 Hf를 세척용매(질산용액)로 역추출하여 Zr에서 Hf를 제거한다.[2, 4]

TBP에 의한 Zr 및 Hf추출분리공정에서의 용액흐름은 그림 1과 같다. 그림 1에서 n 은 추출부의 리론단수(추출단수), m 은 세척부의 리론단수(세척단수), W 와 F , E 는 각각 세척용매(또는 세척액), 원료용액, 추출용매(또는 추출액, 제품용액)의 흐름량(L/h), $x_{1,W}$ 와 $x_{2,W}$, $x_{1,m}$ 과 $x_{2,m}$ 은 각각 세척용매와 세척액에서 Zr와 Hf의 농도(mol/L), $x_{1,F}$ 와 $x_{2,F}$, $x_{1,m+n}$ 과 $x_{2,m+n}$ 은 각각 원료용액과 추출잔액에서 Zr와 Hf의 농도(mol/L), $y_{1,1}$ 과 $y_{2,1}$ 은 각각 제품용액에서 Zr와 Hf의 농도(mol/L), $y_{1,E}$ 와 $y_{2,E}$, $y_{1,m+1}$ 과 $y_{2,m+1}$ 은 각각 추출용매와 추출액에서 Zr와 Hf의 농도(mol/L)이다.

그림 1로부터 추출부와 세척부에 대한 물질바란스는 다음과 같다.

$$\left. \begin{aligned} F x_{1,F} + W x_{1,m} + E y_{1,E} &= (F + W) x_{1,m+n} + E y_{1,m+1} \\ F x_{2,F} + W x_{2,m} + E y_{2,E} &= (F + W) x_{2,m+n} + E y_{2,m+1} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} W x_{1,W} + E y_{1,m+1} &= W x_{1,m} + E y_{1,1} \\ W x_{2,W} + E y_{2,m+1} &= W x_{2,m} + E y_{2,1} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

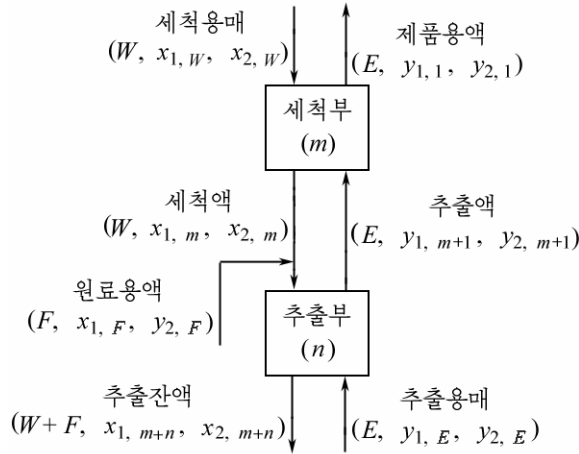


그림 1. TBP에 의한 Zr 및 Hf추출분리공정에서의 용액흐름

한편 추출분리공정에서는 일반적으로 다음식들이 성립한다.[2]

$$\left. \begin{aligned} x_{1,m} &= \frac{1 - [W/(D_{1,W}E)]^m}{1 - W/(D_{1,W}E)} \cdot \left(\frac{y_{1,1}}{D_{1,W}} - x_{1,F} \right) + x_{1,F} \\ x_{2,m} &= \frac{1 - [W/(D_{2,W}E)]^m}{1 - W/(D_{2,W}E)} \cdot \left(\frac{y_{2,1}}{D_{2,W}} - x_{2,F} \right) + x_{2,F} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} y_{1,m+1} &= \frac{1 - [D_{1,E}E/(W+F)]^n}{1 - D_{1,E}E/(W+F)} \cdot (D_{1,E}x_{1,m+n} - y_{1,E}) + y_{1,E} \\ y_{2,m+1} &= \frac{1 - [D_{2,E}E/(W+F)]^n}{1 - D_{2,E}E/(W+F)} \cdot (D_{2,E}x_{2,m+n} - y_{2,E}) + y_{2,E} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

여기서 $D_{1,W}$ 와 $D_{2,W}$, $D_{1,E}$ 와 $D_{2,E}$ 는 각각 세척부와 추출부에서 Zr와 Hf의 분배계수이다.

식 (3)과 (4)를 식 (1)과 (2)에 대입하면 다음식이 얻어진다.

$$\left. \begin{aligned} x_{1,m+n} &= \frac{a_3 W(b_3 W - x_{1,W} W - b_1 E) + (a_3 W + E)(b_1 E + x_{1,F} F - y_{1,E} E)}{a_1 E a_3 W - (a_3 W + E)(a_1 E + F + W)} \\ y_{1,1} &= \frac{(a_1 E + F + W)(b_3 W - x_{1,W} W - b_1 E) + a_1 E(b_1 E + x_{1,F} F - y_{1,E} E)}{a_1 E a_3 W - (a_3 W + E)(a_1 E + F + W)} \\ x_{2,m+n} &= \frac{a_4 W(b_4 W - x_{2,W} W - b_2 E) + (a_4 W + a_2 E)(b_2 E + x_{2,F} F - y_{2,E} E)}{a_2 E a_4 W - (a_4 W + a_2 E)(a_2 E + F + W)} \\ y_{2,1} &= \frac{(a_2 E + F + W)(b_4 W - x_{2,W} W - b_2 E) + a_2 E(b_2 E + x_{2,F} F - y_{2,E} E)}{a_2 E a_4 W - (a_4 W + a_2 E)(a_2 E + F + W)} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\text{여기서 } a_1 = \frac{1 - [D_{1,E}E/(W+F)]^n}{1 - D_{1,E}E/(W+F)} \cdot D_{1,E}, \quad a_2 = \frac{1 - [D_{2,E}E/(W+F)]^n}{1 - D_{2,E}E/(W+F)} \cdot D_{2,E}, \quad a_3 = \frac{1 - [W/(D_{1,W}E)]^m}{D_{1,W}[1 - W/(D_{1,W}E)]},$$

$$a_4 = \frac{1 - [W/(D_{2,W}E)]^m}{D_{2,W}[1 - W/(D_{2,W}E)]}, \quad b_1 = y_{1,E}(1 - a_1/D_{1,E}), \quad b_2 = y_{2,E}(1 - a_2/D_{2,E}), \quad b_3 = x_{1,W}(1 - a_3 D_{1,W}),$$

$b_4 = x_{2,W}(1 - a_4 D_{2,W})$ 이다.

제품용액속의 Zr에 포함된 Hf의 함량($10^{-4}\%$)은 다음식으로 표시된다.

$$p = \frac{178.5y_{2,1}}{91.2y_{1,1} + 178.5y_{2,1}} \times 10^6 \quad (6)$$

여기서 91.2와 178.5는 각각 Zr와 Hf의 원자량이다.

그리고 추출부에서 Zr의 추출률(%)은 다음식으로 표시된다.

$$q = \left[\frac{1 - x_{1,m+n}(W + F)}{x_{1,F} F} \right] \times 100 \quad (7)$$

계산결과 및 고찰

Zr와 Hf에 대한 추출분리조건[1, 3]으로부터 $E/F = 5$, $E/W = 4$, $x_{1,F} = 1.0\text{mol/L}$, $x_{2,F} = 0.01\text{mol/L}$, $y_{1,E} = y_{2,E} = x_{1,W} = x_{2,W} = 0$, $D_{2,E} = D_{1,E}/5$, $D_{1,W} = 0.6$, $D_{2,W} = 0.1$ 로 설정하고 식 (1)과 (2)로부터 $x_{1,m+n}$ 을 구한 다음 추출부에서 Zr의 분배계수와 추출단수에 따르는 Zr의 추출률을 계산한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 추출부에서 Zr의 분배계수와 추출단수에 따르는 Zr의 추출률(%)

$D_{1,E}$	n			
	1	10	100	1 000
0.30	58.50	79.35	79.54	79.54
0.35	69.47	84.60	85.43	85.43
0.40	63.94	89.53	92.19	92.19
0.45	72.21	94.17	99.79	99.99
0.50	73.08	96.28	99.29	100.00

표 1로부터 $D_{1,E} \leq 0.4$ 인 경우에는 추출단수가 100이상으로 커져도 Zr의 추출률은 95%이하이지만 $D_{1,E} \geq 0.5$ 인 경우에는 추출단수가 10정도로 작아도 Zr의 추출률이 95%이상으로 된다는것을 알수 있다.

설정된 추출분리조건에서 Zr의 분배계수($D_{1,E}$ 와 $D_{1,W}$)는 0.5~1.0의 범위에서, Hf에 대한 Zr의 분리계수($D_{1,E}/D_{2,E}$ 와 $D_{1,W}/D_{2,W}$)는 5~10의 범위에서 변화시키면서 그림 2와 같은 계산알고리즘에 따라 추출 및 세척단수를 계산한 결과는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 추출단수는 $D_{1,E}$ 에 크게 의존하고 $D_{2,E}$ 와 $D_{2,W}$ 에 무관해하며 $D_{1,W}$ 가 추출단수에 미치는 영향도 매우 작으므로 무시할수 있다. 따라서 추출단수는 $D_{1,E}$ 와만 관계된다고 볼수 있으며 이 경우에 회귀방정식은

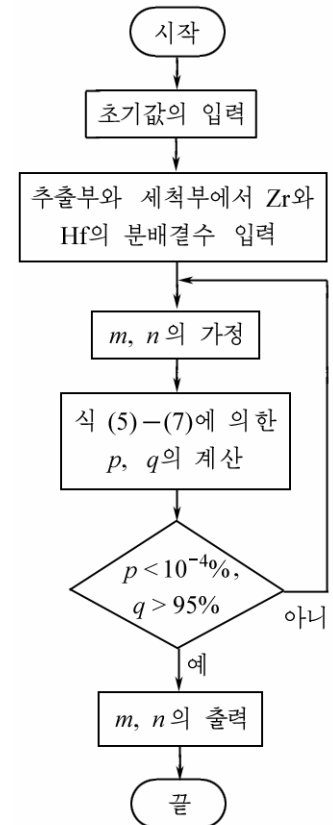


그림 2. 추출 및 세척단수 계산알고리즘

다음과 같다.

$$n = 26.7D_{1,E}^2 - 52D_{1,E} + 28.3 \quad (8)$$

표 2. 추출 및 세척단수계산결과

$D_{1,E}$	$D_{2,E}$	$D_{1,W}$	$D_{2,W}$	n	m	$D_{1,E}$	$D_{2,E}$	$D_{1,W}$	$D_{2,W}$	n	m
0.50	0.05	0.50	0.05	9	2	0.70	0.14	0.50	0.05	5	3
			0.10	9	4				0.10	5	5
		0.70	0.07	8	3			0.70	0.07	4	4
			0.14	8	5				0.14	4	7
		1.00	0.10	8	4			1.00	0.10	4	5
			0.20	8	9				0.20	4	14
	0.10	0.50	0.05	9	3		1.00	0.50	0.05	3	3
			0.10	9	4				0.10	3	4
		0.70	0.07	8	3			0.70	0.07	3	3
			0.14	8	6				0.14	3	6
		1.00	0.10	8	4			1.00	0.10	3	4
			0.20	8	12				0.20	3	12
0.70	0.07	0.50	0.05	5	3	0.20	0.50	0.50	0.05	3	4
			0.10	5	4				0.10	3	5
		0.70	0.07	4	3			0.70	0.07	3	4
			0.14	4	6				0.14	3	8
	1.00	1.00	0.10	4	4		1.00	1.00	0.10	3	5
			0.20	4	10				0.20	3	16

한편 표 2로부터 $D_{1,E}$ 와 $D_{1,W}$ 는 세척단수에 거의나 영향을 미치지 않기때문에 무시할수 있으며 $D_{2,E}$ 가 미치는 영향은 $D_{2,W}$ 보다 작다는것을 알수 있다. 이 경우에 $D_{2,E}$ 및 $D_{2,W}$ 와 세척단수사이의 회귀방정식은 다음과 같다.

$$m = (2\ 279D_{2,E} + 34)D_{2,W}^2 + (21 - 300D_{2,E})D_{2,W} + 16D_{2,E} + 0.8 \quad (9)$$

식 (8)과 (9)에 의한 추출 및 세척단수계산결과는 실험결과[4]와 잘 일치한다.

맺 는 말

1) 추출부에서 Zr의 분배계수가 0.4이하이면 추출단수가 100이상으로 커져도 Zr의 추출률은 95%이하이며 Zr의 분배계수가 0.5이상이면 추출단수가 10정도로 작아도 Zr의 추출률을 95%이상으로 높일수 있다.

2) Zr와 Hf의 분배계수가 주어졌을 때 추출부에서의 Zr추출률을 95%이상으로 높이면서 Zr속의 Hf함량이 $10^{-4}\%$ 이하로 되도록 하는데 필요한 추출단수와 세척단수를 구하는 회귀방정식을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보(자연과학), 56, 2, 96, 주체99(2010).
- [2] Yoshikazu Kameshima et al.; J. Ceramics Society of Japan, 122, 1, 44, 2014.
- [3] 那武装; 锆铅手册, 北京化学工业出版社, 99~150, 2012.
- [4] 熊炳昆; 锆铅冶金, 冶金工业出版社, 1~67, 2006.

주체109(2020)년 1월 5일 원고접수

Influences of Distribution Coefficients and Theoretical Stage Numbers on the Extraction Separation of Zr and Hf by TBP

Choe Kwang Chol, Hwang Jun Hyok

We considered the influences of distribution coefficients and theoretical stage numbers on the extraction separation of Zr and Hf by TBP. And we found the formulas for calculating of the theoretical stage numbers that were needed to lower the content of Hf in Zr less than $10^{-4}\%$, raising the extraction ratio of Zr more than 95%.

Keywords: TBP, extraction