

염산-질산계에서 TBP 에 의한 지르코니움의 추출분리에 미치는 몇가지 인자들의 영향

조광혁, 한경찬, 리철

지르코니움과 하프니움의 다단련속추출분리에는 세척액의 산농도, 원료액과 세척액, 추출용매공급속도가 큰 영향을 미친다. 그러나 선행연구[1-3]에서는 이 인자들의 영향을 구체적으로 고찰하지 않았다.

우리는 염산-질산계에서 하프니움함량이 0.01%이하인 핵순지르코니움을 TBP(린산트리부틸에스테르)로 다단련속추출분리할 때 우와 같은 인자들이 유기상에서의 지르코니움 농도와 순도에 미치는 영향을 고찰하고 합리적인 추출분리조건을 논의하였다.

실험 방법

기구 및 시약 기구로는 다단련속추출장치(추출단수 6, 세척단수 5, 역추출단수 4)를, 시약으로는 TBP, 케로신, 염산, 질산, 암모니아수, 옥시염화지르코니움(하프니움함량 2%)을 이용하였다.

지르코니움의 추출분리 다단련속추출장치에서 지르코니움농도가 80g/L이고 염산+질산(물질량비 1 : 1)농도가 6mol/L인 원료액(옥시염화지르코니움용액)을 $F=8\text{mL/min}$ 의 속도로 공급하면서 추출용매(50% TBP-케로신용액)를 일정한 속도(L_x)로 공급하여 지르코니움을 맞흐름식으로 추출하였다. 이와 함께 일정한 속도(L_y)로 공급되는 세척액(염산+질산, 물질량비 1 : 1)으로 유기상을 씻어낸 다음 증류수(역추출액)를 2mL/min의 속도로 공급하여 유기상으로부터 지르코니움을 역추출하였다.(그림 1)

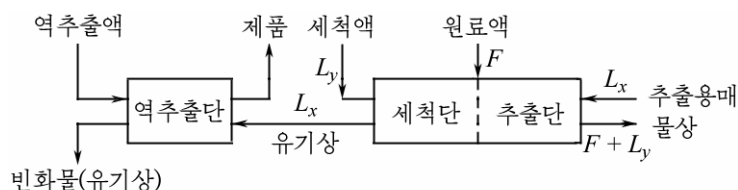


그림 1. 지르코니움과 하프니움의 다단련속추출분리공정도

지르코니움의 농도와 순도결정 유기상에서의 지르코니움농도는 역추출액에 3mol/L 암모니아수를 작용시켜 침전물을 얻고 그것을 분리하여 건조시킨 다음 1 000℃에서 1h동안 작열하여 얻은 산화지르코니움을 저울질하고 그로부터 결정하였다. 물상에서의 지르코니움농도는 용액에 3mol/L 암모니아수를 직접 작용시켜 침전물을 얻고 우와 같은 방법으로 결정하였다.

지르코니움의 순도분석은 X선형광분석기(《ZSX Primus III+》)로 하였다.

실험결과 및 해석

지르코니움분리에 미치는 세척액산도의 영향 세척액의 산도에 따르는 유기상에서의 지르코니움농도 및 순도변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 세척액의 산도가 낮을 때에는 지르코니움의 많은 몫이 물상으로 넘어가기때문에 유기상에서 지르코니움의 순도는 높지만 농도(따라서 거둢률)가 낮다. 그리고 세척액의 산도가 높아짐에 따라 유기상에서 지르코니움의 농도(따라서 거둢률)가 높아지며 순도는 낮아진다. 한편 세척액의 산도가 낮을 때에는 추출단과 세척단에서 산도의 변화가 크고 평형 도달시간이 길어진다. 그러므로 세척액의 산도를 5mol/L로 정하는것이 합리적이다.

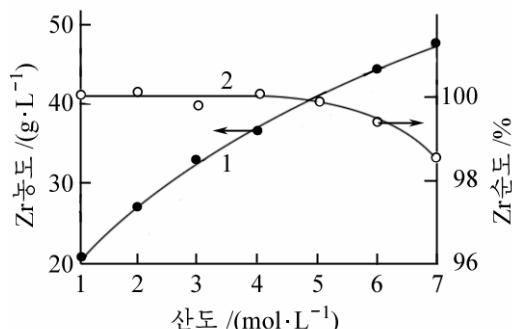


그림 2. 세척액의 산도에 따르는 유기상에서의 지르코니움농도(1) 및 순도(2)변화
 $L_x = L_y = 4.8 \text{ mL/min}$

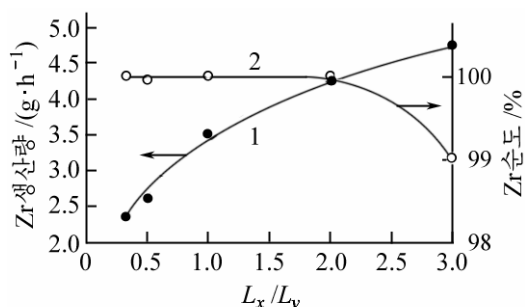


그림 3. 추출용매와 세척액의 공급속도비에 따르는 지르코니움생산량(1) 및 순도(2)변화
세척액의 산도 5mol/L, $L_x + L_y = 9.6 \text{ mL/min}$

지르코니움분리에 미치는 추출용매 및 세척액공급속도의 영향 추출용매와 세척액의 공급속도비에 따르는 지르코니움생산량 및 순도변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 추출용매와 세척액의 공급속도비가 증가함에 따라 지르코니움생산량이 증가하고 순도가 감소한다. 그러므로 생산성과 순도를 종합적으로 고려하면 추출용매와 세척액의 공급속도비를 2로 정하는것이 합리적이다. 얻어진 지르코니움에서 하프니움의 함량은 0.01%이하이다.

맺는 말

지르코니움농도가 80g/L(하프니움함량 2%)이고 염산+질산(물질량비 1 : 1)농도가 6mol/L인 원료액을 8mL/min의 속도로 공급하면서 50% TBP-케로신용액으로 핵순지르코니움(하프니움함량 0.01%이하)을 다단연속추출분리할 때 세척액의 염산+질산(물질량비 1 : 1)농도는 5mol/L로, 추출용매와 세척액의 공급속도비는 2로 보장하는것이 합리적이다.

참고문헌

- [1] M. Taghizadeh et al.; Science Direct, 90, 115, 2015.
- [2] T. Ziegler et al.; Inorg. Chem., 18, 1755, 2012.
- [3] 吕标起 等; 稀有金属, 32, 6, 286, 2008.

Influences of Some Factors on the Extraction Separation of Zirconium by TBP in Hydrochloric Acid-Nitric Acid System

Jo Kwang Hyok, Han Kyong Chan and Ri Chol

When the feeding speed of the raw material solution is 8mL/min, the optimum conditions for extraction separation of nuclear purity zirconium by using 50% TBP-kerosene solution are as follows: the acidity of washing liquid is 5mol/L, the ratio of the feeding speed of extractive solvent to washing liquid is 2.

Key words : zirconium, extraction