

TBP와 Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid의 Zr 염 혼합추출제로  
모의 방사성폐액에서 Am과 란탄족원소군의 상호분리

Mutual separation of Am and lanthanide from simulated nuclear liquid waste  
solution by mixed solvent of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid containing  
zirconium and tributyl phosphate

양한범, 이일희, 임재관, 최광순, 유재형

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

추출제 di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid의 Zr 염과 TBP의 혼합추출제로 용매추출  
법으로 모의 방사성폐액에 존재하는 Am과 란탄족원소군의 추출 및 선택적 역추출에  
의한 상호분리 특성을 규명하였다. 추출공정에서 DEHPA 농도가 1M이고 DEHPA에  
함침된 Zr의 농도가 15g/L, TBP 농도가 0.1M 일 때, 1M HNO<sub>3</sub>에서 Am과 란탄족원  
소군의 대표원소로 Eu의 추출율은 각각 47.0%와 61.5% 였다. 유기상으로 추출된 Am  
과 란탄족원소군중 Am의 선택적 역추출을 위한 제 1 단계 역추출실험에서 0.05M  
DTPA와 1.0M lactic acid 혼합용액 (pH=3.6)을 사용한 결과 Am과 Eu의 역추출율은  
각각 63.6%와 6.5% 이고, 이때 Am/Eu 상호 분리비(SF)는 25.1로 나타났다. 1 단계 역  
추출후에 유기상에 남아있는 란탄족원소군의 역추출을 위한 제 2 단계 역추출에서 6M  
질산 용액에 의해 91.4%의 Eu이 역추출되었다. 그리고 [TBP]/[DEHPA]≥0.1 이상인  
조건에서 알카리용액으로 DEHPA 재생할 때 발생하는 제 3상 생성 현상을 방지할 수  
있었으며 이때 측정된 유전상수값은 약 2.53 이었다.

Abstract

This study was carried out to elucidate the chemical characteristics of mutual  
separation for Am which was selected as a stand in for minor actinide and and  
lanthanide elements, by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid  
containing zirconium and tributyl phosphate (TBP) as a modifier at batch system.  
As results, 47.0% of Am and 61.5% of Eu were coextracted with 0.1M  
TBP(modifier) and Zr- 1MDEHPA(Zr=15g/L) in dodecane at 1M HNO<sub>3</sub> in the  
extraction step. In the 1st stripping step for the selective separation of Am, 63.6%  
of Am and 6.5% of Eu were stripped with the mixed solution of 0.05M DTPA and  
1.0M lactic acid (pH=3.6) and at that time the separation factor(SF) of Am and Eu  
was 25.1. In the 2nd stripping step to remove the Eu remained the organic phase  
after the 1st stripping step, 91.4% of Eu was stripped with 6M HNO<sub>3</sub>. The  
necessary concentration of TBP for preventing the formation of a third phase  
during the alkaline wash step was [TBP]/[Zr-DEHPA]≥0.1 and at that time the  
measurement electric constant of was 2.53

## 1. 서론

원자력선진국에서는 고준위 방사성폐기물이 자연환경과 인간에 미치는 영향을 최소화하고 재활용하기 위한 군분리(group separation) 및 소멸처리(transmutation) 연구가 진행되고 있다. 우선 1 단계로 고준위 방사성폐기물에 함유되어 있는 장수명 방사성핵종(long lived radionuclide)을 화학적 특성과 목적에 따라 유사한 원소별로 군분리한 다음, 2 단계에서 장 반감기 핵종을 가속기나 원자로에 의해 안정한 핵종 또는 단 반감기 핵종으로 변환시키는 소멸처리를 하게 된다. 습식 군분리기술인 이온교환법, 침전법, 용매추출법 중에서도 용매추출법에 대한 연구가 가장 활발하다.

본 연구실에서는 유기인산 계열의 추출제, DEHPA(di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)를 사용하여 악티늄족원소와 란탄족원소의 대표원소로 각각 Am과 Eu를 선정하여 군분리 연구를 수행한 바 있다[1, 2]. DEHPA가 악티늄족원소와 란탄족원소를 상호 분리하는데 적합한 추출제이나 산 농도가 낮을수록 추출이 잘 되는 특성을 가진 산성추출제이므로 Am과 Eu를 추출할 경우 매질의 질산농도를 0.1M까지 탈질 해야 하는 문제가 있다[2]. 기존의 DEHPA 추출제의 단점에 대한 개선책으로 Zr 염의 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (이하 Zr-DEHPA로 표기)가 대체 추출제로 제시한 바 있다[3]. Zr-DEHPA의 경우 추출시 질산농도가 1M 까지도 가능하다는 점이 밝혀졌다. 그러나 사용한 DEHPA 및 Zr-DEHPA를 알칼리성의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH 및  $\text{NH}_3$  용액중 하나를 선택하여 재생하는 세척과정에서 제 3상 생성 현상이 발생하는 문제점이 나타나고 있다. DEHPA 및 Zr-DEHPA를 알칼리용액으로 세척 재생하는 과정에서 DEHPA는 sodium이나 Ammonium 염으로 변하게 되어 생성된 DEHPA 염은 수용액과 지방족 희석제에 대한 용해도가 작아서 유기상이 두 개의 층으로 분리되는 제 3상 생성 현상이 발생된다. 이와같은 유기상의 분리현상을 방지하기 위해 변형제(modifier)가 사용되고 있다. 변형제로는 여러가지가 있으나 방사성폐기물 처리공정에서는 변형제로 물리화학적 특성과 내방사성이 뛰어난 TBP를 가장 많이 사용하고 있다. DEHPA와 TBP를 혼합용매로 사용하는 경우에 TBP는 희석제의 변형제의 작용과 동시에 추출상승제(synergist)나 추출억제제(antagonist) 또는 촉매(catalyst)등 여러가지 작용을 한다. 미국의 ORNL에서는 우라늄광의 황산 침출용액의 U(VI)을 DEHPA로 추출회수하는 Dapex 공정을 개발하였다[6, 11]. Dapex 공정에서는 DEHPA/kerosene에 변형제로 TBP를 사용한 혼합용매를 사용하여 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에 의한 U(VI) 역추출하는 공정에서 발생하는 제 3상 생성 현상을 방지하였다. Dapex 공정에서 TBP는 변형제의 역할뿐만 아니라 상승추출 효과를 동시에 나타내는 것으로 볼 수 있다[11]. 그리고 미국 ORNL과 Hamford에서는 방사성액체폐기물중에서 Sr, Cs, 및 희토류(rare earth) 원소의 추출에서도 0.2M DEHPA와 0.2M TBP를 혼합용매로 사용하였으며, Hanford에서 개발한 Sr 회수공정에서 TBP는 변형제뿐만 아니라 Sr에 대해 상승추출제로 작용하였다[8]. 그러나 이와는 반대로 그러나 DEHPA의 방사선분해 생성물인 MEHPA에 대해서는 MEHPA-Sr(II)- $\text{HNO}_3$ 의 경우[7]와 DEHPA와 HDDP로 Am(III), 3가의 란탄족원소 및 Zr(IV)의 추출에 있어서 TBP는 추출상승제로 작용하기 보다는 추출억제제로 작용하였다[6].

본 연구에서는 장수명핵종의 군분리 공정 개발을 위해 새로이 주목받고 있는 Zr-DEHPA + TBP의 혼합추출제로 사용하여 10 성분계의 모의 방사성폐액을 대상으로 Am과 란탄족원소의 추출 및 선택적 역추출에 의한 상호분리특성을 규명하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

DEHPA, TBP 및 dodecane, HNO<sub>3</sub>는 Merck 제품, zirconium sulphate와 di-ethylene triamine pentaacetic acid (DTPA)는 Aldrich 제품, 그리고 lactic acid는 TEDIA 시약, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 Katayama 시약, (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(CHOH)<sub>4</sub>는 Showa 시약, 그리고 LSC용 cocktail 용매는 Packard사의 Ultima Gold를 사용하였다. 동위원소 <sup>241</sup>Am과 <sup>152</sup>Eu는 미국의 IPL (Isotope Product Laboratories)사 제품을 사용하였다.

### 2.2 기기

추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기 (Jeio Tech, 모델; SI-900R)를 사용하였다. 용액의 pH 측정은 Orion model 940 pH 미터로 측정하였다. 방사성 동위원소 <sup>241</sup>Am 및 <sup>152</sup>Eu 핵종은 액체섬광계수기 (liquid scintillation analyzer; Packard model 2500TR/AB)와 다중과고분석기(MCA, MultiChannel Analyzer)로 분석하였으며 비 방사성원소의 농도는 유도 결합 플라즈마 분광기 (Inductive coupled plasma; Jobinyvon model JY 38 plus)와 원자 흡수분광 분석기(Atomic Absorption Spectro photometry)로 분석하였다. (TBP+Zr-DEHPA)/dodecane 혼합용매의 유전상수는 액체유전상수 측정장치( 한국표준연구원 제작)로 측정하였다.

### 2.3 TBP/Zr-DEHPA 혼합용매 제조

1.5M DEHPA/dodecane과 Zr 농도가 24g/L 인 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 만든 다음 이들 두 시약의 부피비가 1:1 이 되도록 분액깔대기에 취한 후 진탕하여 Zr이 유기상으로 추출되어 평형이 이루어질 때까지 추출한 후 방치하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. 유기상은 분리하여 1M HNO<sub>3</sub>로 세척한 다음 상분리 여과지(watman, IPS)로 여과하여 잔유 수분을 제거한 후 시약병에 보관한다. 그리고 Zr 추출한 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 1M HNO<sub>3</sub> 세척용액의 Zr 함량은 분석하여 Zr-DEHPA내 Zr 농도를 계산하였다.

그리고 0.1M TBP와 Zr-1M DEHPA 혼합용매는 상기 방법으로 제조한 Zr-1.5M DEHPA/dodecane과 1M TBP/dodecane 용매를 1L volumetric flask에 필요한 양 만큼 취한 다음 dodecane으로 표선까지 채워 만들었다.

### 2.4 TBP/Zr-DEHPA 혼합용매의 전처리

질산매질에서 TBP/Zr-DEHPA 혼합용매는 질산을 추출하는 특성을 가지고 있으므로 Am과 Eu 추출실험에서 해당 실험조건의 HNO<sub>3</sub> 용액과 1:1 부피 비로 분액깔대기에 취한 후 진탕과 상분리하는 전처리(pre-equilibrium)를 한 후 사용하였다.

### 2.5 모의 방사성폐액 제조

모의 방사성 폐액(simulated radioactive waste solution)은 실제의 HLLW (High Level Liquid Waste)에 존재하는 주요 금속원소의 대표원소를 선정하여 제조하였다. 악티늄족원소군(minor actinide)의 대표원소로 Am, 희토류원소군(Rare Earth)의 대표원소로 Nd, Eu, Ce, Y 그리고 Am/RE 분리공정에서 문제 원소로 알려진 Zr, Fe, Mo 원소, 알칼리족 원소인 Sr, Cs을 선정하여 1M 질산용액에 용해시킨 10 성분계로 구성하여 제조하였다. 그리고 모의 방사성 폐액의 제조시 사용된 모든 시약은 특급시약으로 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 모의 방사성폐액의 화학조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical compositions of the estimated and simulated HLLW

Element	Estimated HLLW (mol/l)	Simulated HLLW (mol/l)	Reagent
Am-241	0.0012	tracer	RI
Eu-152	0.0019	tracer	RI
Nd	0.0434	0.0434	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Ce	0.033	0.033	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Y	0.0084	0.0084	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Eu	0.0019	0.0019	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O
Zr	6.9x10 <sup>-2</sup>	6.9x10 <sup>-3</sup>	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O
Fe	0.038	0.038	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O
Mo	0.069	6.9x10 <sup>-5</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Sr	0.0165	0.0165	Sr(NO <sub>3</sub> )
Cs	0.0371	0.0371	CsNO <sub>3</sub>

### 2.6 추출 및 역추출실험

실험조건에 따라 4 ml~20 ml 용량의 유리용기에 수용상과 유기상의 비가 1:1 이 되도록 취한 후 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기로 평형이 될 때까지 진탕시킨 후 방치하여 수용상과 유기상을 상 분리시킨다. 상 분리된 수용상과 유기상중 일정량을 취하여 금속원소의 농도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Zr-DEHPA는 진한 질산용액에서도 매우 안정하였으며 온도는 70℃ 까지도 안정하였다 [15]. 1M DEHPA 유기상에 존재하는 Zr이 Am과 Eu 추출에 미치는 영향에 대한 실험결과로서 Am과 Eu의 추출율이 Zr 농도에 비례하여 증가하다가 Zr 농도가 일정농도 이상 되면 Am과 Eu의 추출율이 일정하게 되는 1M DEHPA에 Zr의 함량이 15g/L인 Zr-1M DEHPA이고 0.1M TBP의 혼합추출제를 사용하였다 [15].

#### 3.1 제 3상 생성 방지 조건과 유전상수

용매추출에 사용하는 유기용매에 대해서 톰슨-람파드 (Thompson-Lampard)의 정전기 원리를 이용한 크로스 커패시터 측정기로 전기용량을 25℃에서 측정하여 유전

상수를 구하였다 [10]. Dodecane과 Zr-1M DEHPA/dodecane에 함유되어 있는 1M TBP/dodecane의 함량 변화에 대한 유전상수를 측정한 결과는 아래 표와 같으며, 이를 도시하면 Fig.1과 같다. 본 실험에서 측정하여 구한 유전상수 값은 dodecane은 1.86, 그리고 1M tributyl phosphate/dodecane는 2.91을 얻었다. 그러나 Lange's Hand Book[14]에 의하면 순수한 dodecane과 tributyl phosphate의 유전상수( $\epsilon$ )는 각각 2.01(20℃), 8.34(20℃) 이었다. 이와같은 유전상수의 차이는 본 실험에서 사용한 dodecane은 상용시판 시약을 정제하지 않고 사용한 것이 원인으로 판단된다. Fig.1의 본 실험 조건에서 기울기가 2.53인 1차식의 직선이 얻어졌다. 본 실험결과는 1차적으로 기본적인 유기용매에 대해서 측정한 것으로 제 3상 생성 방지에 대한 보다 계량적인 조건설정을 위해 수행하였다. 희석제 dodecane에 용해시킨 Zr-1M DEHPA(Zr=15g/L)와 1M TBP의 혼합용매를 사용하여 추출 및 역추출한 후 0.05M(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+1M(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(CHOH)<sub>4</sub>로 세척 및 재생시 [TBP]/[DEHPA]≥0.1 조건에서 제 3상의 생성이 방지되었으며 이때 유전 상수는 약 2.53 이다.

Solvent [TBP]:[DEHPA]	Dodecane	Zr-1M DEHPA	[TBP]:[DEHPA]=1:4	[TBP]:[DEHPA]=3:7	[TBP]:[DEHPA]=1:1	1M TBP
유전율	1.86	2.40	2.58	2.60	2.71	2.91

### 3.2 추출공정

다성분(10성분)계에서 공추출의 조건은 추출제로 ZR-1M DEHPA (Zr=15g/L)+ 0.1M TBP의 혼합추출제를 사용하였으며 1M HNO<sub>3</sub>, O/A=1, Temp.=25℃을 설정하여 실험하였다.

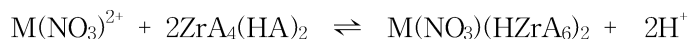
#### 3.2.1 TBP 농도 영향

Fig. 2는 1 HNO<sub>3</sub>에서 TBP와 Zr-DEHPA(Zr=15g/L) 농도 변화에 대한 방사성동위원소의 추적자 농도의 <sup>241</sup>Am과 <sup>152</sup>Eu의 추출율의 변화를 도시하였다. Am과 Eu의 추출율은 TBP 농도감소에 거의 영향을 받지 않고 Zr-DEHPA (Zr=15g/L) 농도가 증가할수록 Am과 Eu의 추출율이 증가하였다. 알려진 바에 의하면 낮은 HNO<sub>3</sub> 농도에서 1M TBP에 의한 M<sup>3+</sup>(M= Eu, Am)의 추출은 거의 되지 않지만 질산농도와 TBP 농도가 증가할수록 M<sup>3+</sup>(M= Eu, Am)의 추출이 잘 된다고 알려져 있다 [5]. Fig. 2의 [Zr-DEHPA]=0 이고 [TBP]=1M인 경우를 보면 1M HNO<sub>3</sub> 농도에서는 TBP에 의한 M<sup>3+</sup>(M= Eu, Am)의 추출은 매우 미약함을 알 수 있다. 일정한 농도의 Zr-1M DEHPA(Zr=15g/L)에 TBP 농도를 변화시켰을 때 Am과 Eu의 추출율에 미치는 TBP 농도의 영향은 크지 않은 것으로 보아 본 추출계에서는 TBP의 역할이 변형제임을 알 수 있다. Zr-1M DEHPA에 TBP를 첨가하면 Am과 Eu의 추출율이 오히려 감소하는 추출방해(antagonism) 효과가 나타났[15]. 그러나 Zr-DEHPA와 TBP 혼합추출제로 Am과 Eu의 추출하는 경우 추출율이 감소하는 추출방해의 부정적 측면도 있지만 한편으로는 사용한 Zr-1M DEHPA 용매를 알칼리용액으로 재생시 제 3상 생성을 방지하는 긍정적인 효과도 있음을 발표한 바 있다[15]. 제 3상 생성을 방지를 위해 필요한

TBP의 농도는 Dapex 공정에서 TBP 농도는  $[TBP]=(0.063 + 0.2[DEHPA])$ 가 필요하다고 보고한 바 있으나 [6], 본 실험에서는  $[TBP]/[Zr-DEHPA] \geq 0.1$  인 조건에서 제 3상 생성이 방지되었다. 그러나 제 3상 생성을 방지를 위해 필요한 TBP의 농도는 세척 알카리용액의 농도에 좌우된다고 보고되어 있으며 [6], 실제 공정에 적용할 경우 본 실험결과에 공정설계 마진을 고려하여 TBP 농도를 결정하면 될 것으로 판단된다. 그리고 지금까지 알려진 바에 의하면 DEHPA와 TBP를 혼합용매로 사용하는 경우에 TBP는 희석제의 변형제(modifier)의 작용과 동시에 추출상승제(synergist)나 추출억제제(antagonist) 또는 촉매(catalyst)로 작용한다. 따라서 본 실험에서 사용한 TBP 작용에 대한 이들 4가지 측면에서 그 가능성에 대한 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. Zr-DEHPA추출제에 TBP를 첨가하여 사용하였을 때 0.5M  $(NH_4)_2CO_3$ 와 0.05M  $(CH_2OH)_2(CHOH)_4$ 로 재생시 제 3상의 생성이 방지되어 TBP가 변형제로 작용하였음을 알 수 있었다. 그리고 금속원소에 대해서는 Am과 Eu 원소의 경우에는 Zr-1M DEHPA 단독으로 추출할 경우에 비하여 Zr-1M DEHPA + 0.1M TBP를 사용할 경우에 추출율이 약 10% 감소한 실험결과로 볼 때 추출억제제로 작용하는 것으로 판단된다. 이 경우에 각종 혼합추출제와 금속종류에 대한 상승효과의 원인은 어느정도 밝혀져 있으나, 추출억제 효과의 원인규명에 대해서는 이론적으로 확립된 정설이 아직까지도 없다. 원인으로 고려되고 있는 사항으로는 수용상에서 TBP에 의한 부반응과 DEHPA와 TBP 간의 반응, 그리고 TBP 농도가 증가함에 따라서 유기상에서의 DEHPA 활동도가 저하되어 금속원소의 추출율이 감소되는 원인등을 생각해 볼 수 있지만 현재로서는 향후 해결해야 할 문제로 남아 있는 상태이다.

### 3.2.2 질산농도 영향

Fig. 3은 0.1M TBP/Zr-1M DEHPA(Zr=15g/L)로 다성분계 금속원소의 추출에 미치는 질산농도 영향에 대한 실험결과를 도시하였다. 질산농도가 증가할수록 Am과 Eu의 추출율이 감소하였으며, 이러한 원인은 Zr-1M DEHPA 추출제가 산성추출제로 작용하고 있음을 알 수 있었다. 1M  $HNO_3$ 에서 Am과 Eu의 추출율은 각각 47.0%와 61.5% 였으며, Am과 Eu 동위원소를 추적자로 사용한 실험에서 [15] 나타난 Am과 Eu의 추출율이 각각 82.4%와 95.5%에 비하면 추출율이 약 35% 씩 감소하고 있음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 다성분계 금속원소에 대해서도 TBP + Zr-DEHPA 혼합추출제를 사용할 경우 1M  $HNO_3$ 에서도 Am과 Eu를 포함한 란타늄족원소의 추출 가능성을 알 수 있었다. 따라서 DEHPA 추출제에 의한 균분리공정에 사용하기 위해 통상 2~3M 질산농도의 고준위 방사성 폐액을 0.1M 질산농도까지 탈질해야 하는 공정상의 문제점을 해결 할 수 있을 것으로 판단된다.  $HNO_3$  매질에서  $ZrA_4(HA)_2$ 에 의한  $M^{3+}$  (Eu, Am)의 추출 반응식은 다음과 같다고 보고되어 있다 [12].



### 3.2.3 추출에 미치는 금속원소의 영향

$[TBP]/[DEHPA]=1$ ,  $[HNO_3]=1M$ 인 조건에서 Am과 Eu의 추출에 미치는 모의 방사성폐액에 공존하는 여러가지 금속원소(Eu, Nd, Y, Ce, Fe, Mo, Zr, Cs, Sr)의 종류 및 농도의 영향에 대하여 조사하였다. 0.1M Sr이 공존하는 경우에 추적자 농도의  $^{241}Am$ 과  $^{152}Eu$ 의 추출율이 약 20% 증가하였으며, 추출율의 상승원인에 대해서는 아직 알 수 없었다. 그리고 Eu, Nd, Y, Ce, Mo, Zr, Fe 및 Cs의 경우는 이들 각각의 금속원소

의 농도가 증가할수록 Am과 Eu의 추출율은 감소하였다.

### 3.3 역추출공정

다성분(10성분) 계에서의 Am과 란탄족원소의 순차적 역추출에 의한 상호분리를 위하여 제 1단계 역추출에서는 Am을 역추출하고 제 2단계 역추출에서는 Y를 포함한 란탄족원소군을 역추출하였다. (Zr-1M DEHPA(Zr=15g/L) + 0.1M TBP)의 혼합추출제는 추출공정에서 질산을 추출하므로 역추출공정에 들어가기 전에 유기상에 추출된 질산을 세척하여 제거하여야 역추출공정에서의 pH 변화를 방지할 수 있었다.

#### 3.3.1 유기상에 추출된 질산의 제거

(Zr-1M DEHPA(Zr=15g/L) + 0.1M TBP)/dodecane의 혼합추출제 추출공정에서 금속원소뿐만 아니라 HNO<sub>3</sub>도 추출한다. 추출공정에서 유기상으로 추출된 질산은 Am 역추출을 위한 제 1단계 역추출단계에서 사용되는 0.05M DTPA/1M lactic acid의 pH에 영향을 미쳐 Am의 역추출율이 약 10% 이상 감소하였다. 따라서 추출 유기상에 존재하는 과량의 질산을 0.1M의 묽은 질산용액으로 세척하여 제거함으로써 효율적인 Am의 역추출이 가능하였다. 그리고 유기상으로 추출되는 질산은 TBP는 HNO<sub>3</sub>·TBP 형태로, 질산을 추출하고 Zr-DEHPA는 HNO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O가 관여되지 않은 여러가지 형태의 1:1 결합의 solvate를 형성하는 것으로 보고되었다. 유기상에 추출된 질산을 제거하기 위한 세척조건은 다음과 같다.

- 세척조건 : 대상 : 다성분계의 Am/RE 등을 공추출한 유기상  
시약 : 0.1M HNO<sub>3</sub>, O/A=0.5, 세척횟수= 1회
- 세척영향 : 전처리를 안할 경우에 역추출제인 0.05M DTPA/1M lactic acid의 pH에 영향을 미쳐 Am의 역추출율이 약 10% 이상 감소됨

#### 3.3.2 Am 역추출 (제 1단계 역추출)

다성분(10성분)계 혼합금속 용액을 1M HNO<sub>3</sub>에서 (Zr-1M DEHPA (Zr=15g/L) + 0.1M TBP)/dodecane의 혼합추출제로 추출한 후 유기상을 0.1M HNO<sub>3</sub>로 Org/Aq=0.5의 비로 1회 세척한 유기상을 대상으로 DTPA 농도, lactic acid 농도 및 pH 변화가 Am의 역추출에 미치는 영향에 대해 실험하였다.

Zr-1M DEHPA (Zr=15g/L) + 0.1M TBP)/dodecane의 혼합추출제의 유기상으로 추출된 Am과 란탄족원소중에서 Am이 Eu 보다 DTPA/lactic acid와 착물을 더 잘 형성하므로 Am 만이 선택적으로 수용상으로 역추출된다.

##### 3.3.2.1 DTPA 농도 영향

Fig. 4는 lactic acid 농도를 1.0M로 고정시키고 DTPA 농도를 변화시킨 용액의 pH를 3.6으로 조정된 조건에서 DTPA 농도변화에 대한 Am, Eu, Mo, Fe, Y 및 Nd의 역추출율을 도시하였다. Mo가 Am과 같이 역추출되고 있음을 알 수 있었으며 Eu, Fe, Y 및 Nd의 역추출은 낮게 나타났다. 그리고 DTPA농도가 증가할수록 Am의 역추출율은 증가하였다.

##### 3.3.2.2 Lactic acid 농도 영향

Fig. 5는 DTPA 농도를 0.05M로 고정시키고 lactic acid 농도를 변화시킨 용액의 pH를 3.6으로 조정된 조건에서 lactic acid 농도 변화에 대한 Am, Eu, Mo, Fe, Y 및 Nd의 역추출율을 도시하였다. Lactic acid 변화에 대한 이들 원소의 역추출율의 변

화는 거의 없었다, 그러나 DTPA 농도변화에 대한 실험결과와 유사하게 Mo가 Am과 같이 역추출되고 있음을 알 수 있었으며 Eu, Fe, Y 및 Nd의 역추출은 낮게 나타났다. Zr-1M DEHPA+TBP 추출제에 대한 Am 역추출율에 미치는 lactic acid 농도의 변화에 대한 영향이 적음을 알 수 있었다.

### 3.3.2.3 pH 영향

Fig. 6은 DTPA 농도를 0.05M, lactic acid 농도를 1.0M로 고정시킨 조건에서 pH를 3.0 ~ 3.6으로 변화하였을 때 Am, Eu, Mo, Fe, Y 및 Nd의 역추출율을 도시하였다. pH가 증가함에 따라 Am의 역추출율도 증가하였으나 나머지 원소에 대한 영향은 적게 나타났다. 본 실험에서 Am의 역추출율과 Am과 Eu의 상호 분리계수의 두 가지 측면에서 판단해 볼 때, pH가 증가되면 역추출되는 Am 뿐만 아니라 Eu의 양이 증가되며 Am/Eu 상호 분리계수 측면을 고려하여 볼 때 적합한 pH는 3.6으로 판단된다.

### 3.3.3 란탄족원소군의 역추출 (제 2단계 역추출)

다성분(10성분)계 혼합금속 용액을 1M HNO<sub>3</sub>에서 Zr-1M DEHPA/dodecane (Zr=15g/L) + 0.1M TBP/dodecane의 혼합추출제로 추출한 후 유기상을 0.1M HNO<sub>3</sub>로 Org/Aq=0.5의 비로 1회 세척한 유기상을 0.05M DTPA/1M lactic acid (pH=3.0)으로 역추출한 다음 여기서 나온 유기상을 대상으로 HNO<sub>3</sub> 농도변화가 Eu의 역추출에 미치는 영향에 대해 실험하였다. Fig. 7은 질산농도변화에 대한 Am, Eu, Mo, Fe, Y, Sr 및 Nd의 역추출율을 도시하였다. 1차 역추출과정에서 란탄족원소는 DTPA/lactic acid의 혼합추출용액에 의해 일부분만 역추출되고 대부분의 란탄족원소는 유기상에 그대로 존재하는데, 2차 역추출과정에서 진한 HNO<sub>3</sub> 용액을 사용하면 란탄족원소는 쉽게 역추출 된다. 질산농도가 증가할수록 Eu, Nd 및 Y의 역추출율도 증가하였으며 6M 이상에서는 증가율이 현저히 둔화되므로 2차 역추출제의 적합한 질산농도는 6M로 판단되며, 질산농도 6M에서 Eu의 91.4%가 역추출되었다. 이와같은 실험결과는 (Zr-1M DEHPA (Zr=15g/L) + 0.1M TBP)의 혼합추출제의 경우에도 Zr-1M DEHPA와 유사한 역추출거동을 나타내고 있으므로 란탄족원소군의 역추출에서 TBP의 영향이 없음을 알 수 있다.

### 3.4 용매재생과 제 3상 생성

알칼리용액인 0.5M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 0.05M (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(CHOH)<sub>4</sub>의 혼합용액으로 사용한 Zr-1M DEHPA 추출제를 세척하면 유기상에 잔존하는 모든 금속원소는 제거시킬 수 있었으나, 유기상이 두 층으로 분열되는 제 3상 생성현상이 나타난다[15]. 그 원인에 대해서는 이미 앞에서 언급한 바와 같이 DEHPA의 Na염 또는 암모늄염은 수용액과 지방족 희석제 각각에 대한 용해도가 작으므로 유기상과 수용상 어느쪽에도 용해되지 않고 두 층 사이에 존재하는 제 3상이 생성된다고 보고 되어 있다[6]. 본 실험에서는 제 3상 생성 방지를 위한 변형제로 TBP를 사용하여 [TBP]/[DEHPA] 비를 0.03에서 0.12까지 변화시켜 실험한 결과 [TBP]와 [DEHPA]의 몰농도 비가 0.1 이상인 조건에서 0.5M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 Zr-1M DEHPA를 세척하여 재생할 때 제 3상 생성을 방지할 수 있었다. 따라서 TBP의 사용량은 [TBP]/[DEHPA] ≥ 0.1의 조건을 만족시키는 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 결과는 [TBP]와 [DEHPA]의 상관관계를 나타내는 수식 [TBP] = (0.063 + 0.2 [DEHPA])[6]에서 구한 [TBP]=0.163의 약 1/2에 해당하였다.



#### 4. 결론

다성분 (10성분)계 대상으로 질산매질에서 Zr-1M DEHPA(Zr=15g/L)+0.1M TBP 혼합추출제에 의한 Am과 란탄족원소군의 상호분리 특성에 대한 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Zr-1M DEHPA+0.1M TBP 혼합추출제는 질산용액에서 매우 안정하였다.
2. Zr-1M DEHPA+0.1M TBP 혼합추출제, 1M HNO<sub>3</sub>에서도 Am과 Eu에 대해 비교적 높은 추출율을 보였으며, 이때 TBP는 변형제로서 작용할 뿐만 아니라, Am과 Eu의 추출을 방해하는 물질로 작용하여 Am과 Eu의 추출율이 약 10% 감소하는 하는 부정적인 영향을 나타내었다.
3. Zr-1M DEHPA+0.1M TBP 혼합추출제에 추출된 Am의 역추출조건은 DTPA 농도는 0.05M, lactic acid 농도는 1.0M, pH는 3,6이 적합하다고 판단된다.
4. Zr-1M DEHPA+0.1M TBP 혼합추출제의 Zr은 0.05MDTPA/1M lactic acid의 역추출제에 불안정하여 의해 약 7%가 해리되었다.
5. 사용한 Zr-1M DEHPA+0.1M TBP 혼합추출제를 알칼리용액의 0.5M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 0.05M (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(CHOH)<sub>4</sub>으로 용매재생할 경우에도 제 3상의 생성을 방지할 수 있었다, 그러나 Zr-1M DEHPA가 용매재생제에 매우 불안정하여 DEHPA 추출제와 결합된 Zr이 모두 제거되었다.

이상의 실험결과는 균분리공정에 사용하는 Zr-1M DEHPA+0.1M TBP 혼합추출제의 장단점을 요약한 것으로 향후 공정개발에 기초자료로 활용될 수 있다고 판단된다.

#### 감 사

유기용매의 유전상수를 측정을 지원하여 주신 한국표준과학연구원 전자기표준부에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. H.B. Yang, E.H. Lee, J.K. Lim, J.H. Yoo and H.S. Park, J of Korean Ind & Eng. Chem., 7(1), 153 (1996).
2. H.B. Yang, J.K. Lim and J.H. Yoo, "Partitioning of minor actinides from rare earths by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid", 4th OECD/NEA international exchange meeting on partitioning and transmutation technology, 1996. Sep. 11 - 14, Mito, Japan, (1996).
3. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. G. Kim, J. S. Kim and J. H. Yoo, J of Korean Ind & Eng. Chem., 8(6), 1006 (1997).
4. O. A. Sinegribova, G. A. Yagodin, N. S. Kotsar, G. I. Semenov and L. I. Pukhonto, *Russian J. of Inorg. Chem.*, 20(1), (1975)
5. W. W. Schilz, TID-26971 "The Chemistry of Americium" (1976)
6. Z. J. Kolarik and E. P. Horwitz, the use of TBP as a diluent modifier, in Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. III, W. W. Schulz, L. L. Burger and J. D. Navratil (eds), CRC press, Boca Raton, (1990), Chap. 6
7. S. Tachimori, J Radioanal. Chem., 44, 25 (1978)
8. W. J. McDowell, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1037 (1978)
9. H.B. Yang, E.H. Lee, G.C. Song, D. Y. Kim and J. H. Yoo, "Di-(2-ethyl

- hexyl) phosphoric acid의 Zr 염 추출제에 의한 모의 방사성 폐액에서의 Am과 란탄족원소의 상호분리" 2000 원자력학회 춘계학술발표회 논문집 (2000).
10. 이래덕, 김한준, Yu. P. Semenov "크로스커피시터원리를 이용한 액체의 유전 상수 정밀측정" Sae Mulli(The Korean Physical Society), 40(2), 97, (2000)
  11. C.A.Blake, et al., Proc. Int. Conf. Peaceful uses of atomic energy, Geneva, Vol. 28, p. 289(1958)
  12. O. A. Sinegribova, G. A. Yagodin, N. S. Kotsar, G. I. Semenov and L. I. Pukhonto, Russian J. of Inorg. Chem., 20(1), 102 (1975)
  13. E.S.Stoyanov, et al., Sol. Extn. & Ion Exch 9(5), 787 (1991)
  14. Lange's Hand Book. "Table 5.17 Dielectric constant and dipole moment of various organic substances"
  15. H. B. Yang, E. H. Lee and J. H. Yoo, "TBP와 Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid 의 Zr 염 혼합추출제에 의한 질산매질에서의 Am과 Eu의 상호분리" 1999 원자력학회 추계학술발표회 논문집 (1999).

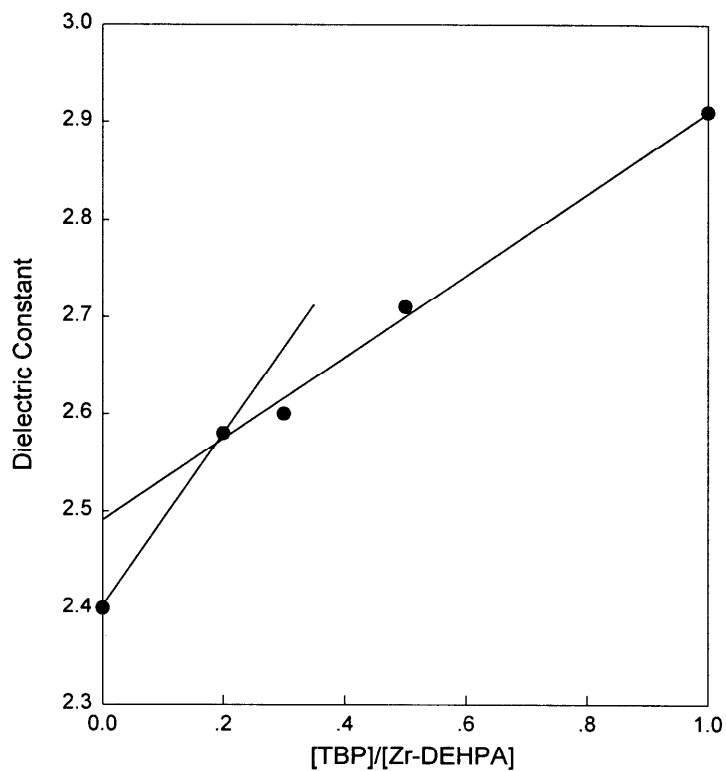


Fig. 1. Plot of dielectric constant for a various [TBP]/Zr-DEHPA] ratio of in a mixture solvent with 1M TBP and Zr-1M DEHPA(Zr=15g/L)

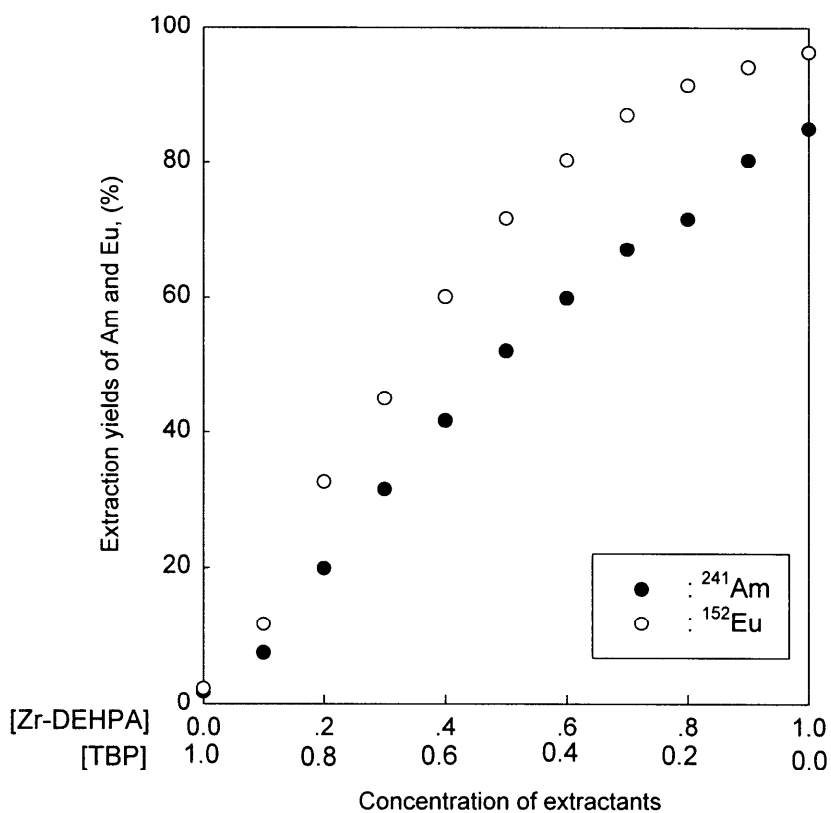


Fig. 2. Extraction yields of Am and Eu with the mixture of TBP and Zr-1M DEHPA(Zr=15g/L) at 1M HNO<sub>3</sub> (<sup>241</sup>Am and <sup>152</sup>Eu are tracer level concentration)

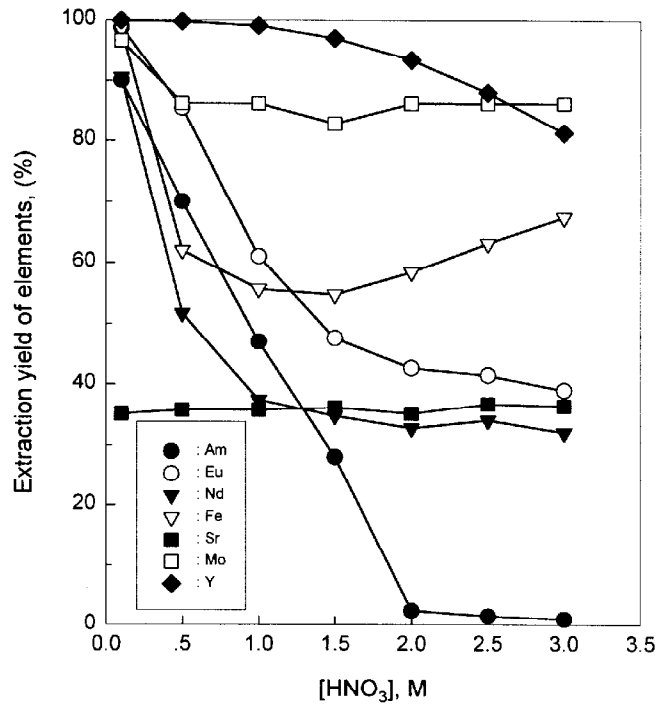


Fig. 3. Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on extraction yield of each element with Zr-1M DEHPA (Zr=15g/L)+0.1M TBP

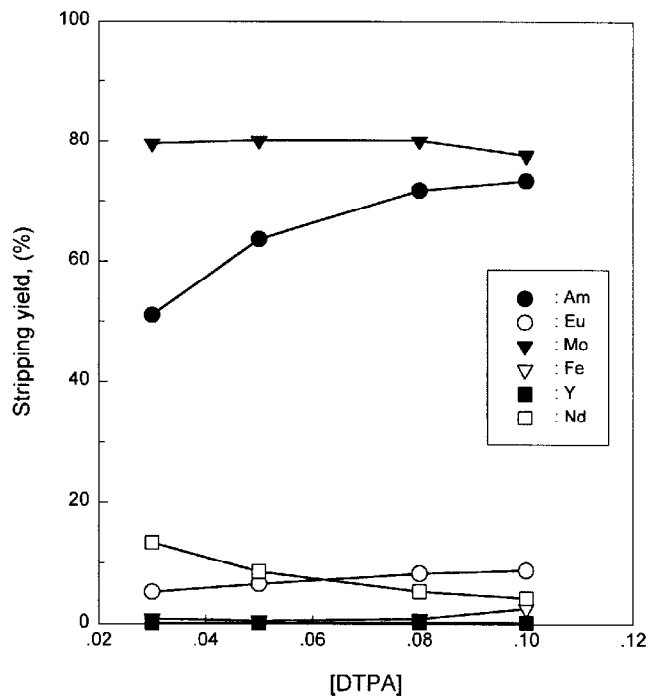


Fig. 4 Effect of DTPA concentration in a mixture stripping solution of 1M lactic acid (pH=3.6) on the stripping yields of several elements

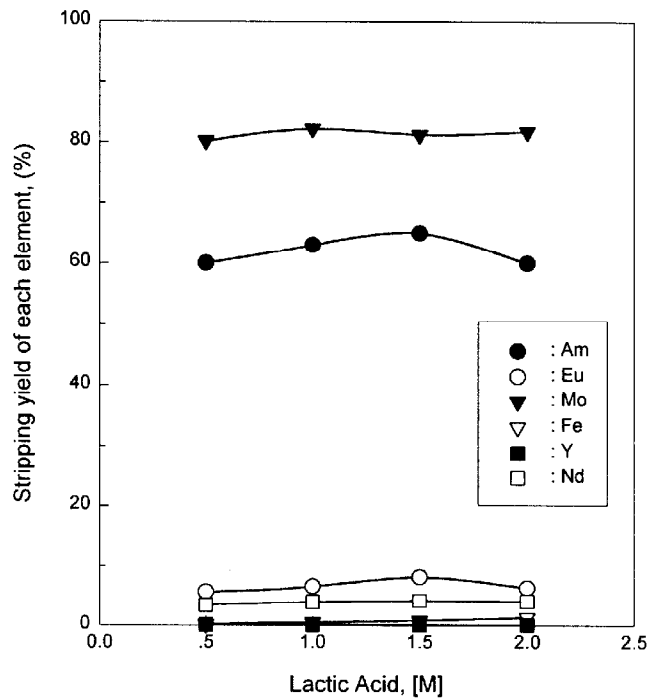


Fig. 5. Effect of lactic acid concentration on the stripping yields of each element at 0.05M DTPA (pH=3.6)

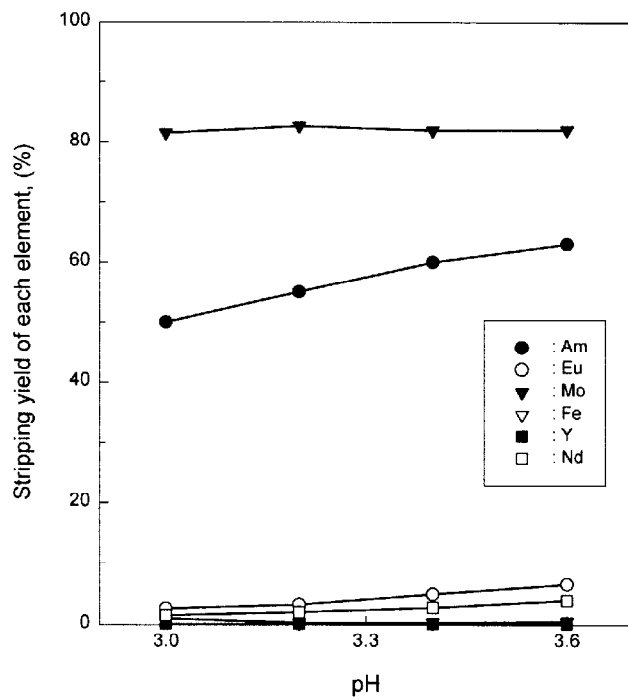


Fig. 6. Effect of pH aqueous phase on the stripping yield of each element at 0.05M DTPA and 1M lactic acid

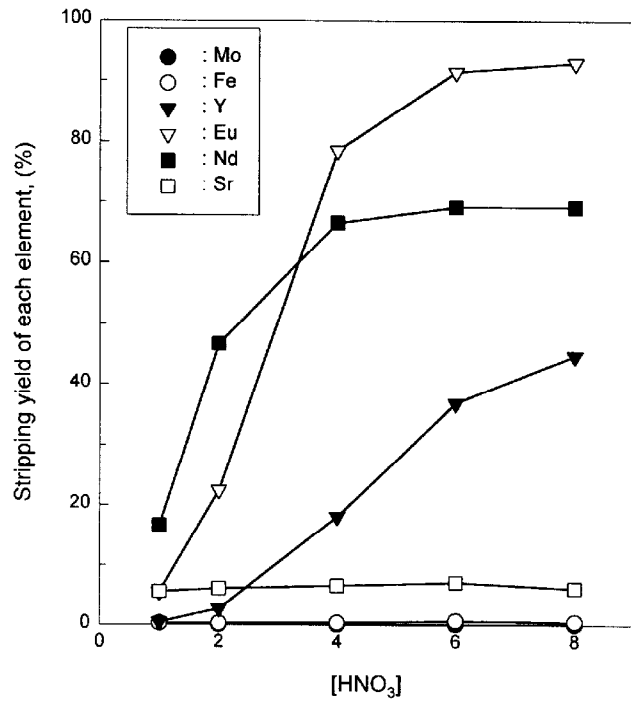


Fig. 7. Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on the second stripping yields of each element