'2000 춘계학술발표회의 논문집
한국원자력학회

다성분계 대상 CMPO/TBP 혼합추출제에 의한 Am 및 RE의 선택적 분리

A selective separation of Am and RE by solvent extraction based on the mixed solvent of CMPO/TBP at the muti-components system

이 일 희, 김 수 호, 김 광 욱, 권 선 길, 유 재 형

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

CMPO/TBP 혼합추출제에 의한 산화가 3가의 Am과 RE를 상호분리하기 위하여 Am과 Ce, Nd, Eu, Y, Dy 등이 함유된 6성분계 용액을 대상으로 (1) CMPO/TBP에 의한 공추출, (2) $NaNO_3$에 의한 질산 역추출, (3) DTPA/$NaNO_3$ 혼합용액에 의한 Am 역추출 (4) HNO_3에 의한 RE 역추출을 순차적으로 수행하였다. 0.2M CMPO/30% TBP, 2M 질산 및 O/A=3에서 Am, Ce Nd, Eu, Y의 공추출율은 각각 99%, 96.9%, 96.9%, 96.3%, 81.6%였으며, 질산 역추출은 0.5M $NaNO_3$ 용액(pH=2)에 의해 그리고 역추출 횟수는 3회 정도에서 가능하였다. 한편 Am의 역추출은 DTPA 농도 및 pH 증가에 따라 증가하는데 반하여 $NaNO_3$ 농도 증가에 따라서는 감소하였으며, DTPA와 M^{+3}간의 착물은 약 1:1의 몰 비로 형성되었다. 0.05M DTPA/2M $NaNO_3$(pH=2)의 경우 41.7%의 Am이 역추출 되었으며, 이때 Ce, Nd, Eu, Y에 대한 분리계수는 각각 17.0, 14.3, 2.8, 0.9로서, Y을 Am 역추출 전에 미리 제거 시켜야 한다. 한편 RE의 역추출은 질산농도 감소에 따라 증가하며, 0.01M 질산에서 70% 이상이 역추출되었다.

Abstract

A mutual-separation of Am and RE was studied in the 6 components system containing Am, Ce, Nd, Eu, Y and Dy. Experimental systems were composed of a co-extraction of Am and RE by CMPO/TBP, a selective stripping of nitric acid by $NaNO_3$, a selective stripping of Am by DTPA/$NaNO_3$ mixed solution, and a stripping of RE by HNO_3 in series. Co-extraction yields of Am, Ce Nd, Eu, Y and Dy by 0.2M CMPO/30% TBP was 99%, 96.9%, 96.9%, 96.3%, 81.6%, 92.7% at 2M HNO_3 and O/A=3, respectively. Nitric acid was effectively stripped

from loaded-organic phase containing the Am, RE and HNO_3 by 3 contacting times with 0.5M $NaNO_3$ adjusted to pH=2. The stripping yields of Am increased with increasing the DTPA concentration and pH of aqueous phase, and decreased with increasing the $NaNO_3$ concentration. Complex formation moral ratio of DTPA and trivalent metal ion was 1: 1. The stripping yield of Am was 41.7% at 0.05M DTPA/ 2M $NaNO_3$ adjusted to pH=2. Separation factors of Ce, Nd, Eu, and Y with respect to Am were 17.0, 14.3, 2.8 and 0.9, respectively. Y must be removed before the stripping of Am. On the other hand, the stripping yields of RE increased with decreasing the nitric acid concentration. RE was stripped more then 70% at 0.01M HNO_3.

1. 서 론

고준위 방사성폐기물(HLW: high-level radioactive waste)에 함유된 장수명 핵종들 중에서 산화가 상태 3가의 Am, Cm 등은 RE(rare earth element: Nd, Ce, Eu, Y 등)와 화학적 성질이 유사하여 이의 상호분리가 매우 어려운 것으로 보고되고 있다. HLW 내 Am과 RE의 조성 비는 몰 농도 기준으로 약 1 : 50 60 정도로 대부분 RE가 차지하고 있으며, 특히 Eu, Sm 등과 같이 중성자 흡수 단면적이 크거나 Ce, Nd와 같이 핵분열 생성량이 큰 핵종들이 함유되어 있어 장수명핵종 만을 분리하여 소멸처리 시키기 위해서는 이의 상호분리가 필수적이다.

Am/RE를 상호분리하는 일반적인 방법 중에 하나는 O 주개 원자를 함유한 유기인산 추출제에 의해 공추출한 후, DTPA(diethylene triamine pentaacetic acid) 착화제에 의해 금속-DTPA의 착물 안정도 상수 차를 이용하여 Am을 분리하는 것으로, 본 연구팀 또한 O 주개 원자를 함유한 DEHPA를 추출제로 이용하고, RE보다는 Am에 착물을 더 잘 형성하는 DTPA/lactic acid 혼합용액을 이용하여 Am/RE의 상호분리를 수행하였다. 그러나 DEHPA는 취급용액의 질산 농도가 0.1M 정도이며, 이를 사용하기 위해서는 탈질 과정이 필요하고, 탈질 시 고온(약 90℃) 조작, 침전물의 여과, NO_x 및 CO_x의 배기체 처리 등이 요구되어 공정을 보다 복잡하게 하고 있다. 이외에도 DTPA/lactic acid 혼합용액의 pH를 3.5 4 정도를 유지해야 한다는 단점을 지니고 있어 이의 개선이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 취급 용액의 질산 농도를 증가시킬 수 있고, Am/RE 상호분리 시 역추출 용액의 pH를 감소시킬 수 있는 새로운 공정 개발의 가능성 타진과 이 때의 최적조건 규명을 목표로 수행하였다. Am/RE의 공추출제로는 3가 금속이온(M^{+3})에 대한 추출성이 양호하며, 높은 질산 농도에서 사용 가능한 CMPO/TBP 혼합용매를, Am/RE의 역추출제로는 DTPA/$NaNO_3$ 혼합용액 및 질산용액을 각각 선정하였다. 실험계로는 (1) CMPO/TBP에 의한 Am/RE의 공추출, (2) $NaNO_3$에 의한 질산 역추출, (3) DTPA/$NaNO_3$ 혼합용액에 의한 Am 역추출, (4) HNO_3에 의한 RE 역추출 등으로 구분하여 순차적으로 수행하였다.

2. 실 험

2.1. 모의용액 및 추출용매 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 Am에, RE의 원소로 Ce, Nd, Eu, Y, Dy 등을 각각 선정하여 즉, 6성분계 혼합용액으로 구성하였다. 각 원소의 화학 조성 및 농도는 Table 1과 같다. 한편 추출용매는 추출제인 CMPO와 TBP를 희석제인 n-dodecane과 혼합하여 추출 조건에 맞는 질산 용액과 평형상태가 되도록 분액깔대기에서 진탕한 후, 상분리가 이루어지면 유기상만을 분리하여 여과지로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다

Table 1. Chemical composition and concentration of simulated HLW

Element	Compound	Concentration, (M)	
		Estimate HLW	Simulated HLW
Am	Am-241	0.0012	Tracer
Ce	$Ce(NO_3)_3\ 6H_2O$	0.033	0.0393
Nd	$Nd(NO_3)_3\ 6H_2O$	0.0434	0.0389
Eu	$Eu(NO_3)_3\ 5H_2O$	0.0019	0.0021
Y	$Y(NO_3)_3\ 5H_2O$	0.0084	0.0085
Dy	$Dy(NO_3)_3\ 5H_2O$	-	0.0013
H^+	HNO_3	2.0	2.01

2.2. 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 25℃에서 수행하였다. ① Am/RE의 공추출은 20ml 용량의 vial에 미리 제조된 모의용액과 혼합추출제인 0.2M CMPO/30% TBP를, ② 질산 역추출은 0.2M CMPO/30% TBP에서 추출된 유기상과 $NaNO_3$ 용액을, ③ Am 역추출은 0.5M $NaNO_3$에 의한 3회 질산 역추출 과정을 거친 유기상에 DTPA를, ④ RE의 역추출은 0.05M DTPA/2M $NaNO_3$에 의한 Am의 역추출 과정을 거친 유기상에 질산 용액을, 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 그런 다음 이를 진탕기에서 30분간 진탕하여 완전히 평형상태가 이루어지도록 한 후, 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속 및 수소이온의 농도를 분석하여 수행하였다.

2.3. 분석

방사성 동위원소인 Am-241의 농도는 MCA를, 그리고 Ce, Nd, Eu, Y 및 Dy의 농도는 ICP를 이용하여 각각 분석하였다. 수용상 내 질산 농도는 자동적정 분석기로 각각의 수소이온 농도를 분석하여 측정하였다. 한편 역추출율 및 분리계수는 다음 식에 의해 계산하였다.

역추출율(%)= 100 - 100 x RD/(1+RD)

상호분리 계수 = D_{RE}/D_{Am}

여기서 R : O/A(volume of organic phase/volume of aqueous phase) 비

D : 분배계수(distribution coefficient : C_{Org}/C_{Aq}.)

$C_{org.}$: 유기상에서의 각 원소 농도(mol/L)

$C_{Aq.}$: 수용상에서의 각 원소 농도(mol/L)

3. 실험 결과 및 토의

3.1. Am/RE 공추출

Fig. 1은 2M 질산, 0.2M CMPO/30% TBP에서 O/A 비 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. O/A 비 증가에 따라 추출율이 증가하는 즉, 동일 상비에서 CMPO의 농도를 증가시켜 주는 것과 같은 효과를 보이고 있으며, O/A=3에서 Am은 99% 이상 추출되었다. 그리고 O/A=1에서 단일 성분계를 대상으로 한 M^{+3}의 추출능은 Am〉 Ce≥Nd≥Eu〉 Dy≫Y 순으로 나타났다. 이때 각각의 분배계수는 Am=34.1, Ce=10.8, Nd=10.4, Eu=8.6, Dy=4.2, Y=1.4이다. 이는 추출능이 Am〉 Ce≥Eu≥Nd>Dy≫Y 순이라는 Horwitz의 결과와 Nd와 Eu의 순서가 바뀌었을 뿐 거의 일치하고 있다.

3.2. 질산 역추출

3.2.1. $NaNO_3$ 농도 영향

질산 역추출은 2M 질산, 0.2M CMPO/30% TBP 및 O/A=3에서 공추출한 유기상을 대상으로 하여 O/A=1에서 수행하였다. Fig. 2는 pH=2에서 $NaNO_3$ 농도에 따른 Am, Ce, Nd, Eu, Y, Dy 및 질산의 역추출율로서 $NaNO_3$ 농도 증가에 따라 각 원소와 질산의 역추출율이 모두 감소하였다. 이는 NO_3^- 농도가 증가함에 따라 식(1), 식(2) 및 식(3)과 같이 H^+와 M^{+3}에 대한 CMPO 및 TBP의 추출능이 증가하여 역추출이 감소되었다. 또한 각 원소의 역추출능은 예상한 데로 추출능의 역순으로 즉, 추출력이 강한 핵종이 보다 안정하게 CMPO와 결합된 데 기인하여 Y≫Dy〉 Nd≥Eu≥Ce〉 Am으로 나타났다. 여기서 밑줄은 유기상을 의미한다.

$$H^{3+} + NO_3^- + \underline{CMPO} \Rightarrow \underline{HNO_3(CMPO)} \quad (1)$$

$$H^{3+} + NO_3^- + \underline{TBP} \Rightarrow \underline{HNO_3(TBP)} \quad (2)$$

$$M^{3+} + 3NO_3^- + 3\underline{CMPO(HNO_3)_n} \Rightarrow \underline{M(NO_3)_3(CMPO)_3(HNO_3)_m} + (3n-m)HNO_3 \quad (3)$$

$$(n = 0\ \ 2,\ \ m = 0\ \ 3)$$

3.2.2. 역추출 횟수의 영향

Fig. 3은 pH=2에서 0.5M $NaNO_3$에 의한 질산 역추출 시 역추출 횟수에 따른 각 원소와 질산의 누적 역추출율이다. 3회 정도 역추출하면 98.4%가 역추출되어 유기상 내 질산 농도가 0.0068M로 되며, 이때 Am, Ce, Nd, Eu, Y, Dy 원소의 누적 공역추출은 각각 8.1%, 15.5%, 15.8%, 19.1%, 79.8%, 30.2%였다. 질산의 선택적 역추출 조건은 역추출 횟수에 따르는 Am의 공역추출 정도(RE는 역추출이 되더라도 Am은 공역추출이 되지 않는 조건)와 연속공정 사용 시 소요 단수를 최소화 시킬 수 있는 그리고 Am/RE의 상호분리 시 유기상 내 질산 농도 및 공존 RE 원소가 Am의 분리에 미치는 영향 등을 고려하여 설정되어야 한다. 본 연구에서는 Am/RE의 상

호분리 시 Y이 Am과 함께 모두 공역추출되므로 이를 미리 제거시키기 위하여 0.5M $NaNO_3$ (pH=2)를 질산의 역추출 조건으로 선정하였다.

3.3. Am 역추출

3.3.1. DTPA 농도 영향

Am 역추출은 0.5M $NaNO_3$, pH=2에서 3회 역추출한 유기상을 대상으로 하여 O/A=1에서 수행하였다. Fig. 4는 2M $NaNO_3$(pH=2)에서 DTPA 농도 변화에 따른 각 원소의 역추출율이다. DTPA 농도 증가에 따라 각 원소의 역추출이 증가하고 있으며, Am, Eu, Dy의 경우 0.05M 까지 급격히 증가하다가 그 이상에서는 거의 변화가 적음을 알 수 있다. 그러므로 DTPA 농도는 0.05M 정도면 충분하리라 판단된다. 한편 역추출 순서는 Dy≥Am〉 Y〉 Eu〉 Nd≥Ce로 Y의 경우를 제외하고는 DTPA-M^{+3}의 착물 안정도 상수가 Am≥Dy〉 Eu〉 Nd〉 Ce순 이라는 Moeller의 결과와 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다.

0.05M DTPA/2M $NaNO_3$(pH=2)에 의한 Am의 역추출 시 Ce, Nd의 분리계수는 각각 17.0, 14.3으로 Am과의 상호분리에는 큰 문제가 없으나, Dy, Y 및 Eu는 각각 0.9, 0.9, 2.8로 문제 핵종임을 알 수 있다. 이 중에서 Dy는 실제 HLW에는 거의 존재하지 않으므로 별 문제가 없고, Eu의 경우는 약 3 정도를 나타내어 역추출 시 단 수를 증가시키면 가능할 것으로 보이는데 반하여, Y의 경우는 약 1 정도로 여러 단의 역추출 과정을 거쳐도 Am과의 상호분리는 매우 어려울 것으로 판단된다. 상기 Y의 현상은 미리 예측하지 못한 것으로 추출제는 비록 다르지만 DTPA에 의한 Am/RE의 상호분리 시 분리계수가 1단 기준 20 30 정도로 아무런 문제가 없는 것으로 발표된 문헌과는 매우 상이한 결과이다. 이는 CMPO/TBP-DTPA계에서 DTPA에 대한 Y의 착물 친화도가 다른 RE 원소보다 크데 기인하는 것으로 추측되지만, 본 연구에서는 이에 대한 자세한 원인을 규명하지 못했다. Fig. 5는 DTPA 농도 변화에 따른 각 원소의 분배계수로서 기울기가 -0.94 -0.98을 나타내어 DTPA와 M^{+3}간의 착물이 식(4)와 같이 거의 1:1의 몰 비로 형성됨을 알 수 있다.

$$M^{3+} + DTPA^{5-} \Rightarrow M_3(DTPA)^{2-} \quad (4)$$

3.3.3. $NaNO_3$ 농도 영향

Fig. 6은 0.05M DTPA, pH=2 에서 $NaNO_3$ 농도 변화에 따른 각 원소의 역추출율이다. $NaNO_3$ 농도 증가에 따라 각 원소의 역추출율이 모두 감소하고 있는데, 이는 식(3)와 같이 NO_3^- 농도가 증가함에 따라 M^{+3}에 대한 CMPO의 추출능이 증가되어 역추출이 감소된 데 기인한다. 그러나 RE로부터 Am을 분리하기 위해서는 분리계수도 중요하지만, 연속공정 조업 시 소요 단수를 고려하여 통상 1단 기준 Am은 50% 정도, RE는 10% 미만이 역추출되는 범위에서 선정하는 것이 효과적이다. 그러므로 3M 및 4M의 $NaNO_3$ 경우 분리계수는 높지만 많은 양의 염이 소요되고, 이로 인한 2차 방사성 폐기물량을 증가시키게 되므로 2M $NaNO_3$가 효과적일 것으로 판단된다.

3.3.4. pH 영향

Fig. 7은 0.05M DTPA, 2M $NaNO_3$에서 pH 변화에 따른 각 원소의 역추출율로서 pH 증가에 따라 각 원소의 역추출이 증가되는 경향을 나타내고 있다. pH=1.5 이하에서는 모든 원소의 역추출율이 5% 미만이었다. 이는 DTPA의 해리가 식(5)와 같으며, 이때 1차 및 2차 pK_a 값이 각각 1.80, 2.55로 pH=1.5 이하에서는 DTPA가 해리가 되지 않거나 또는 부분적으로 해리되어 DTPA-M^{3+}의 착물 형성이 미비한데 기인하는 것 같다. 이로부터 실제 HLW에서 DTPA에 의해 Am을 선택적으로 분리할 시 궁극적으로는 DTPA-Am의 착물에서 DTPA를 제거하고 Am만을 분리하여야 하는데, 이 경우 pH=1.5 이하에서 수행하면 DTPA를 Am으로부터 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

$$H_{5-n}\,DTPA^{n-} \Rightarrow H^{+} + H_{4-n}\,DTPA^{(n+1)-} \qquad (n = 0 \quad 4) \tag{5}$$

반면에 pH=2 이상에서는 DTPA가 완전 해리되어 Am의 역추출율이 증가되었으나, 상당량의 RE가 공역추출 됨을 알 수 있다. 한편 분리계수 측면에서 보면 pH 증가에 따라 Ce은 2.3 42.4, Nd는 2.3 34.1, Eu는 1.4 5.8, Y는 0.5 6.9, Dy는 0.9 7.5로 모두 증가되는 경향이지만, pH=2.5 이상에서는 상당량의 RE가 공역추출되므로 pH=2 정도에서 조업하는 것이 효과적인 것으로 판단된다. 통상 DTPA에 의한 Am/RE의 상호분리 시 pH 3.5 4에서 조업하고 있는데 반하여, pH=2로의 감소는 연속공정 조업 시 pH을 보다 용이하게 조정할 수 있어 공정을 보다 효과적으로 운전하는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. RE 역추출

RE 역추출은 0.5M DTPA, 2M $NaNO_3$ 및 pH=2에서 Am을 역추출 한 유기상을 대상으로 O/A=1에서 수행하였다. Fig. 8은 질산 농도 변화에 따른 Ce, Nd, Eu, Y 및 Dy의 역추출율이다. Dy를 제외하고는 질산농도 증가에 따라 역추출율이 감소하고 있다. 이는 CMPO 추출제의 고유특성에 기인하는 것으로 즉, 산도가 높을수록 M^{+3}에 대한 추출율이 증가하므로 역추출이 감소되었다. 그리고 Am의 경우 Am의 역추출 과정에서 모두 역추출되는 것으로 고찰하여 본 연구에서는 제시하지 않았으나, Ce과 유사한 거동을 보이고 있었다. 또한 0.005M 및 0.01M 질산의 경우 RE의 역추출율이 거의 비슷한 값을 보이고 있어, 2차 방사성폐기물 양을 감소시키는 차원에서 RE의 역추출 조건으로는 0.01M 질산이 효과적임을 알 수 있다. 이때 Ce, Nd, Eu, Y 및 Dy의 역추출율은 각각 68.1%, 75.0%, 68.9%, 84.1%, 40.6%였다.

4. 결 론

(1) 0.2M CMPO/1.1M TBP, 2M 질산, O/A=3에서의 Am, Ce Nd, Eu, Y의 추출율은 각각 99%, 97.1%, 96.9%, 96.3%, 81.6%였다.

(2) 질산의 역추출은 0.5M $NaNO_3$(pH=2)에 의해 그리고 역추출 횟수는 3회 정도에서 가능하다.

(3) DTPA/$NaNO_3$ 혼합용액에 의한 Am의 역추출은 DTPA 농도 및 pH 증가에 따라 증가하는데 반하여 $NaNO_3$ 농도 증가에 따라서는 감소하였다. 그리고 DTPA와 M^{+3}간의 착물은 약 1:1의 몰 비로 형성되었다. 0.05M DTPA/2M $NaNO_3$(pH=2) 혼합용액의 경우 41.7%의 Am이 역추출 되었으며, 이때 Ce, Nd, Eu, Y에 대한 분리계수는 각각 17.0, 14.3, 2.8, 0.9 이었다.

(4) RE의 역추출은 질산 농도 감소에 따라 증가하며, 0.01M 질산에서 70% 이상 역추출되어 효과적으로 역추출 시킬 수 있다.

감 사 : 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구 결과입니다. 그리고 각 원소의 농도 분석을 수행해 준 화학분석실에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Y. Morita, I. Yamaguchi, Y. Kondo, K. Shirahashi, et al., IAEA-TECDOC-783, (1995).
2. OECD Final Report, NEA/PTS/DOC(98)4, (1998).
3. M. Ozawa, S. Nemoto, A. Togashi and T. Kawata, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **5**, 829(1991).
4. B. Weaver and F. A. Kappelmann, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 263(1968).
5. E. H. Lee, H. B. Yang, et al., *J. Ind. & Eng. Chem.*, **3**(1), 39(1997).
6. E. H. Lee, D. S. Hwang, et al., *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**(5), 882(1995).
7. Y. Kondo, and T. Takitsuka, JAERI-M-94-067, (1994).
8. E. P. Horwitz, K. A. Martin, et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **4**(3), 449(1986).
9. E. P. Horwitz, and D. G. Kalina, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**(2), 179(1984).
10. T. Moeller and L. C. Thompson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 499(1962).
11. R. D. Baybarz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1831(1965).
12. J. O. Liljenzin, G. Persson, I. Svantesson, et al., *Radiochem. Acta*, **35**, 155(1984).
13. K. Nakamoto, et al., *Organic and Biological Chem.*, **85**, 309(1963).
14. G. F. Vandegrift, R. A. Leonard, M. J. Steindler, et al., ANL-84-45, (1984).

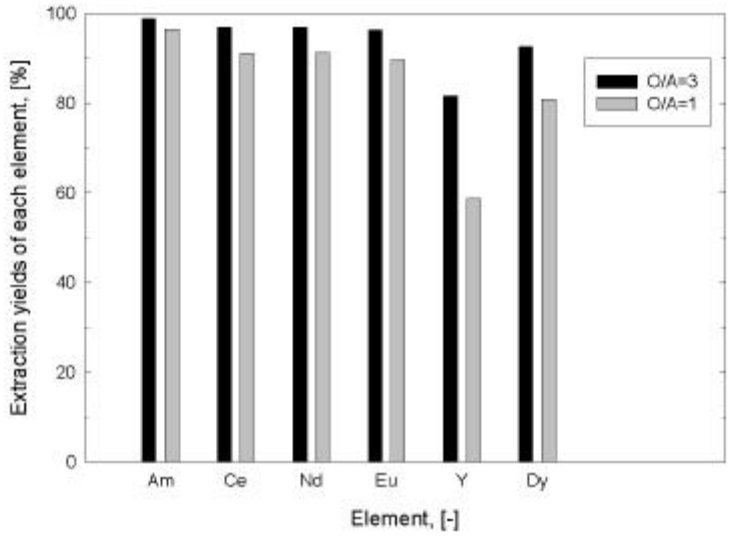

Fig. 1. Extracion yields of each element in multicomponents (O/A=3) and single component system(O/A=1).

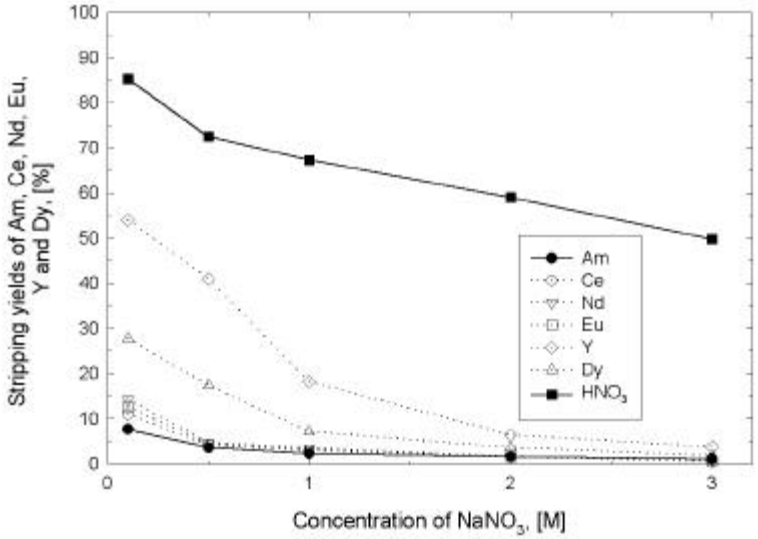

Fig. 2. Stripping yields of each element with concentration of $NaNO_3$ at pH=2

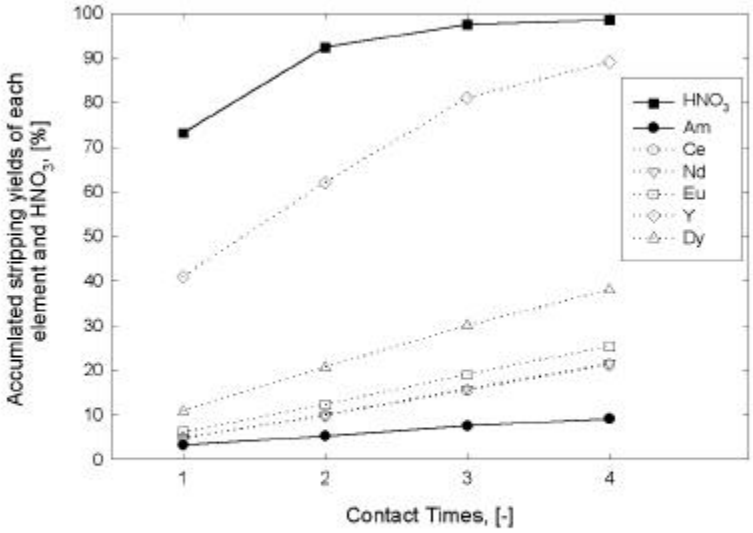

Fig. 3. Accummulated stripping yields of each element and HNO_3 with contact times at 0.5M $NaNO_3$ and pH=2

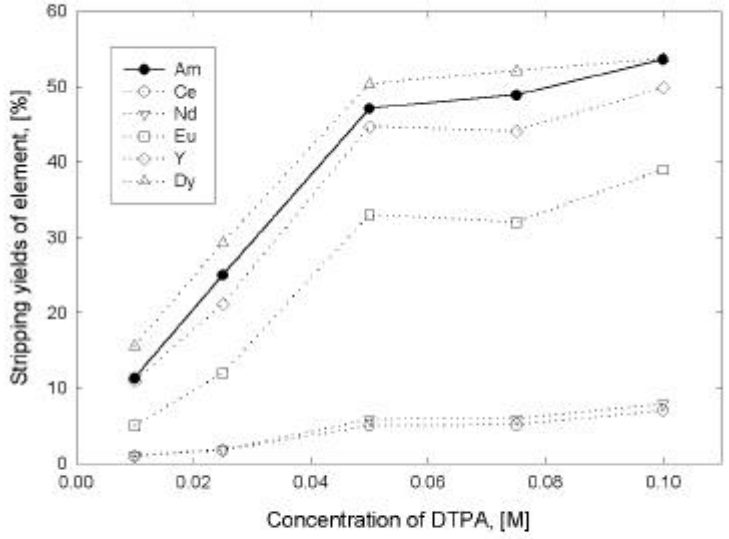

Fig. 4. Stripping yields of each element with concentration of DTPA at 2M $NaNO_3$ and pH=2.

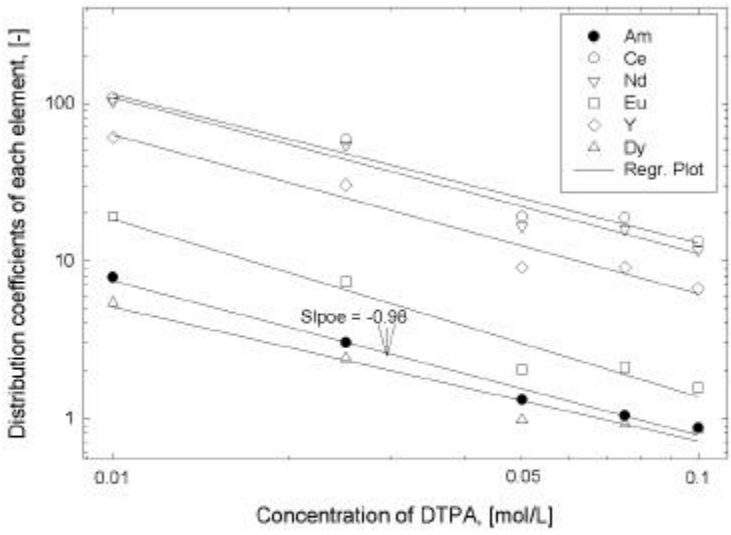

Fig. 5. Ditribution coefficients of each element with concentration of DTPA at 2M $NaNO_3$ and pH=2

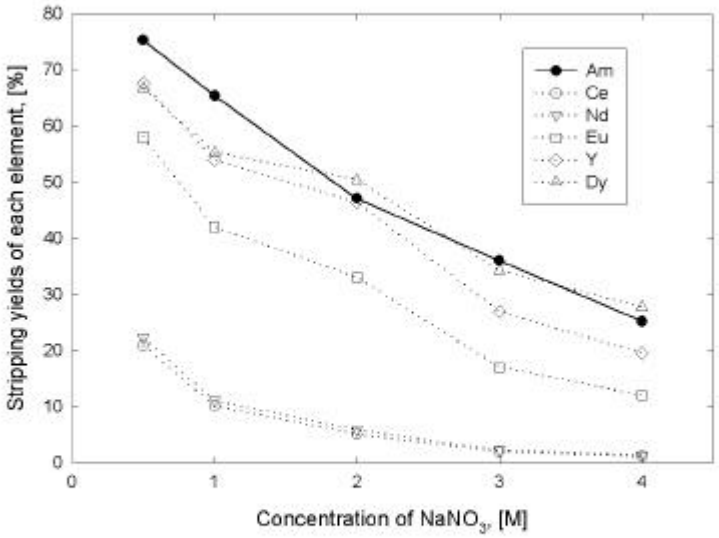

Fig. 6. Stripping yields of each element with concentration of $NaNO_3$ at 0.05M DTPA and pH=2.

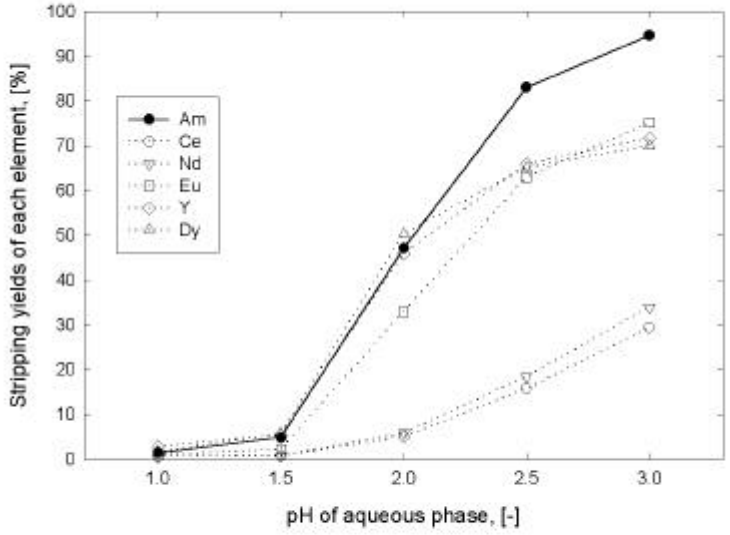

Fig. 7. Stripping yields of each element with pH of aqueous phase at 2M $NaNO_3$ and 0.05M DTPA

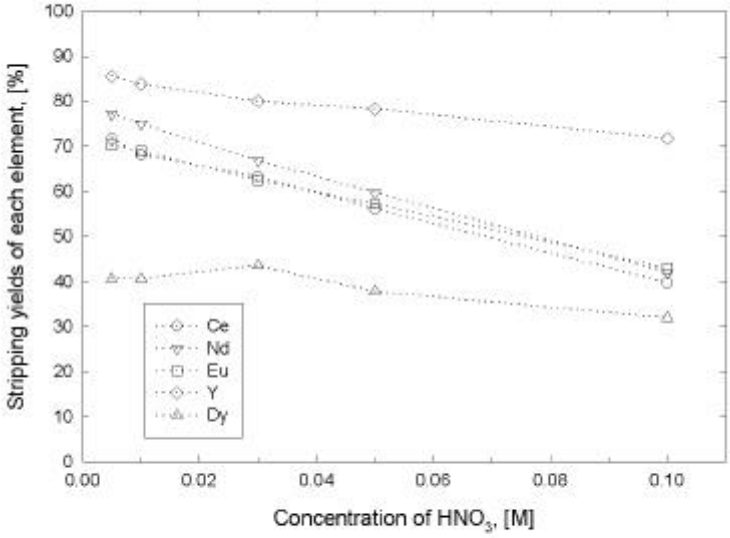

Fig. 8. Stripping yields of RE element with concentration of HNO_3