

**TBP와 Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid의 Zr 염의 혼합 추출제에  
의한 질산메질에서의 Am과 Eu 상호분리 특성**  
**Mutual separation of Am and Eu from nitric acid by mixed solvent of  
di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid containing zirconium and tributyl phosphate**

양한범, 이일희, 유재형  
한국원자력연구소

**요 약**

추출제 di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid의 Zr 염과 TBP의 혼합용매로 용매 추출에 의한 Am과 Eu의 상호분리에 대한 추출 및 선택적 역추출에 의한 상호분리 특성을 규명하였다. 추출공정에서 DEHPA 농도가 1M이고 DEHPA에 함침된 Zr의 농도가 13.5g/L, TBP 농도가 0.09M 일 때, 1M HNO<sub>3</sub>에서 Am과 Eu 추출율은 각각 82.4%와 95.5% 이다. 유기상으로 추출된 Am과 Eu중 Am의 선택적 역추출을 위한 제 1 단계 역추출에서 사용한 역추출제에 대한 실험에서 0.1M DTPA와 1.5M lactic acid 혼합용액 (pH=3.6)을 사용한 결과 Am 역추출율은 53%, Am/Eu 상호 분리비는 5.2로 나타났다. 유기상에 남아있는 Eu을 역추출하기 위한 제 2 단계 역추출에서 역추출제로 질산용액을 사용하였으며 6M 질산농도에서 Eu 역추출율은 90.9%를 얻었다. 그리고 [TBP]/[DEHPA]=0.09 이상인 조건에서 알카리용액으로 DEHPA 재생할 때 발생하는 제 3 상 생성 현상을 방지할 수 있었다.

**Abstract**

This study was carried out to elucidate the chemical characteristics of mutual separation for Am and Eu, which were selected as the stand in for minor actinide and rare earth elements, by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid containing zirconium and tributyl phosphate as a modifier at batch system. As results, 82.4% of Am and 95.5% of Eu were coextracted with 0.09M TBP(modifier) and Zr-1MDEHPA(Zr=13.5g/L) in dodecane at 1M HNO<sub>3</sub>. In the 1st stripping step for the selective separation of Am, 53% of Am was stripped by the mixed solution of 0.1M DTPA and 1.5M lactic acid (pH=3.6) and the separation factor(SF) of Am and Eu was 5.2. In the 2nd stripping step to remove the Eu remained the organic phase after the 1st stripping step, 90.9% of Eu was stripped by 6M HNO<sub>3</sub>. The concentration of TBP for preventing the third phase formation of a third phase in the alkaline washing step was [TBP]/[DEHPA] ≥ 0.09.

## 1. 서론

고준위 방사성폐기물의 자연환경과 인간에 미치는 영향을 최소화하고 재활용하기 위한 군분리(group separation)와 소멸처리(transmutation) 연구가 있다. 1 단계에서 고준위 방사성폐기물에 함유되어 있는 장수명 방사성핵종 (long lived radionuclide)을 화학적 특성과 목적에 따라 유사한 원소별로 군 분리한 다음, 2 단계에서 장 반감기 핵종을 가속기나 원자로에 의해 안정한 핵종 또는 단 반감기 핵종으로 변환시키는 소멸처리를 하게 된다. 군 분리방법으로는 이온교환법, 침전법, 용매추출법 등이 있으나 그 중에서도 용매추출법에 대한 연구가 가장 활발하다.

본 연구실에서는 di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA)를 중심으로 octyl (phenyl)-N, N-diiso butyl carbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO), diisodecyl phosphoric acid (DIDPA) 유기인산 계열의 추출제를 사용하고, 악티늄족원소와 란타넘족원소의 대표원소로 각각 Am과 Eu를 선정하여 이의 상호분리 연구를 수행하고 있다 [1,2]. DEHPA가 악티늄족원소와 란타넘족원소를 상호 분리하는데 적합한 추출제이나 산 농도가 낮을수록 추출이 잘 되는 특성을 가진 산성추출제로서 Am과 Eu를 추출할 경우 질산매질의 농도를 0.1M까지 탈질 해야 하는 문제가 있다 [2]. 반면에 CMPO와 DIDPA는 각각 악티늄족원소와 란타넘족원소의 상호분리계수가 매우 낮거나 DEHPA에 비해 10배 이상 낮은 단점이 있다. 그러므로 기존의 DEHPA 추출제의 문제점에 대한 개선책으로 Zr 염의 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid(이하 Zr-DEHPA로 표기)를 대체 추출제로 제시한 바 있다[3]. 그리고 용매추출에 사용한 DEHPA 유기용매는 일반적으로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH 용액 또는  $\text{NH}_3$  수용액으로 세척하여 재생한다. 알칼리용액으로 DEHPA를 세척하게 되면 유기상이 두 층으로 분열되는 제 3상형성 현상을 나타낸다. 이와 같이 유기상이 두 층으로 분열되는 현상을 방지하기 위하여 변형제(modifier)를 사용하게 된다. 변형제의 선정기준으로는 변형제를 가해줄 경우 물리-화학적 성질의 변화에 따른 용매추출계에 미치는 영향과 변형제의 경제적인 가격이 고려된다. DEHPA의 변형제로 많이 사용되는 화합물로는 tributyl phosphate (TBP), 고분자량의 알코올이 사용된다. 본 실험에 사용하는 TBP의 경우 고 방사성 분위기의 사용후 핵연료 화학처리 공정에서 이미 내방사성의 성능이 입증된 화합물로서 추출제로서의 추출성능이 뛰어날 뿐만 아니라 변형제로서의 성능도 좋아 많이 사용되고 있다. 그러나 TBP는 상당히 강한 전자주개((electron donor)로서 추출된 착물형성에 참여하여 상승작용(synergism) 또는 추출방해(antagonism) 효과를 나타내며 때로는 촉매 역할 등 다기능 특성을 가지고 있으므로 변형제로 사용시 예상되는 문제점 대한 검토가 요구된다.

본 연구에서는 Zr-DEHPA 추출제와 변형제 TBP의 혼합 추출제가 Am과 Eu의 추출 및 선택적 역추출에 의한 상호분리에 미치는 영향에 대해 규명하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

DEHPA, TBP 및 n-dodecane,  $\text{HNO}_3$ 는 Merck 제품, zirconium sulphate와

di-ethylene triamine pentaacetic acid (DTPA)는 Aldrich 제품, 그리고 lactic acid는 TEDIA 시약,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 는 Katayama 시약,  $(\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CHOH})_4$ 는 Showa 시약, 그리고 LSC용 cocktail 용매는 Packard사의 Ultima Gold를 사용하였다. 동위원소  $^{240}\text{Am}$ 과  $^{152}\text{Eu}$ 는 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  $^{240}\text{Am}$  및  $^{152}\text{Eu}$  핵종은 액체섬광계수기 (liquid scintillation analyzer; Packard model 2500TR/AB)로 분석하였으며 Zr 농도분석은 유도쌍결합 플라즈마 분광기(Jobinyvon model JY 38 plus)로 분석하였다.

## 2.3 Zr-DEHPA 제조

1M DEHPA/dodecane과 Zr 농도가 20g/L 인 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{HNO}_3$ 로 세척한 다음 상분리 여과지(watman, IPS)로 여과하여 잔유 수분을 제거한 후 시약병에 보관한다. 그리고 Zr 추출한 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액과 1M  $\text{HNO}_3$  세척용액의 Zr 함량은 분석하여 Zr-DEHPA 수득율을 계산에 이용하였다.

## 2.4 TBP/Zr-DEHPA 혼합용매의 전처리

$\text{HNO}_3$  매질에서 TBP/Zr-DEHPA 혼합용매로 Am과 Eu를 사용한 추출실험에서 TBP/Zr-DEHPA 혼합용매는 질산을 잘 추출하는 특성을 가지고 있으므로 해당 실험에 사용되는  $\text{HNO}_3$  용액과 1:1 부피 비로 전처리(pre-equilibrium) 한 후 사용하였다.

## 2.5 추출 및 역추출

실험조건에 따라 4mL ~ 20mL 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 LSC로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 추출제 특성

#### 3.1.1 Zr-DEHPA 특성 및 안전성

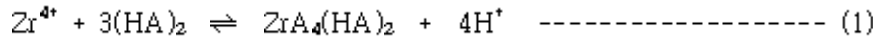
Zr-DEHPA는 진한 질산용액에서도 매우 안정하였으며 온도는 70℃ 까지도 안정하였다. 질산용액과의 반응시간에 대해서도 24시간 연속 반응시 약 1% DEHPA 농도가 감소하였으며 5일 간격으로 질산용액과 반응시켰을 때도 약 1% DEHPA 농도가 감소하였다. 이 외에도 Zr-DEHPA를 적외선분광기로 분석한 결

과 DEHPA의 1230  $\text{Cm}^{-1}$ 에서 나타나는  $\text{P} \rightarrow \text{O}$  흡수 띠가 Zr을 추출한 DEHPA의 스펙트럼에서는 더 낮은 주파수로 전이(shift)가 되어 DEHPA의  $\text{P} \rightarrow \text{O}$ 와 Zr이 결합되어 있다고 보고한 바 있다[1].

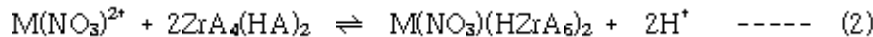
### 3.1.2 Zr 농도 영향

Fig. 1은 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 현상을 나타내었다. 이러한 현상은 Zr-DEHPA에 의한 Am 및 Eu의 추출메커니즘이 Zr-DEHPA(=ZrA<sub>4</sub>) 분자에 용매화되어 있는 HA의 H와 금속이온이 양이온교환 반응으로 이루어지므로 DEHPA 유기상의 Zr 농도가 증가하게 되면 중합구조를 형성하게 되어 양이온을 교환할 수 있는 H<sup>+</sup> 이온농도가 감소하므로 Am과 Eu의 추출이 감소하는 원인이 된다는 보고[4]와 상이한 결과를 보였다.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 매질에서 DEHPA에 의한 Zr의 추출식 :



HNO<sub>3</sub> 매질에서 ZrA<sub>4</sub>(HA)<sub>2</sub>에 의한 M<sup>3+</sup>(M= Eu, Am)의 추출식 :



## 3.2 추출

### 3.2.1 질산농도 영향

Fig. 2는 0.09M TBP/Zr-1M DEHPA(유기상의 Zr 농도 = 13.5g/L)로 Am과 Eu를 추출할 때 미치는 질산농도 변화에 대한 결과를 나타낸 것이다. 질산농도가 증가함에 따라 Am과 Eu의 추출율이 감소하는 양상을 나타내고 있으나 1M 질산농도에서 Am과 Eu의 추출율은 각각 82%와 95%를 얻었으며 이와같은 결과는 1M DEHPA의 경우에서 Am과 Eu의 15%와 58% 보다는 높은 추출율을 보이고 있다. 따라서 DEHPA 추출제 대신에 Zr-1M DEHPA를 사용할 경우 앞의 서론에서도 언급한 DEHPA 추출제의 문제점의 하나인 낮은 질산농도에서 추출을 위해 방사성 폐액의 탈질과정에서의 부담을 경감해 줄 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2.2 TBP 농도 영향

Fig. 3은 TBP와 Zr-1M DEHPA(Zr=13.5g/L) 농도 변화에 대한 Am과 Eu의 추출율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. TBP 농도증가와 무관하게 Zr-1M DEHPA (Zr=13.5g/L) 농도가 감소에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 감소하였다. 발표된 문헌에 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 알려진[5] 바와 같이 본 실험결과도 1M TBP와 1M HNO<sub>3</sub> 농도에서는 TBP에 의한 Eu<sup>3+</sup>과 Am<sup>3+</sup>의 추출은 매우 미약함을 보여 주고 있다. Fig. 4는 일정한 농도의 Zr-1M DEHPA(Zr=13.5g/L)에 TBP 농도를 변화시켰을 때 Am과 Eu의 추출율에 미치는 TBP 농도의 영향을 나타낸 것이다. Zr-1M DEHPA(Zr=13.5g/L)에 TBP를 첨가하면 Am과 Eu의 추출율이 오히려

감소하는 추출방해(antagonism) 효과가 나타났다. 이와같은 결과는 Zr-1M DEHPA에 TBP를 첨가하여 Am과 Eu의 추출율이 감소하는 추출방해의 부정적 측면도 있지만 한편으로는 사용한 Zr-1M DEHPA 용매를 알칼리용액으로 재생 시 제 3상 생성을 방지하는 긍정적인 효과도 있다. 그 밖에 고려할 사항은 TBP와 Zr-1M DEHPA의 혼합용매로 실제 방사성폐액을 처리하는 경우 금속원소의 종류와 산화상태에 따라서는 추출율이 증가하는 상승작용을 나타내는 핵종이 Am과 Eu의 상호분리에 미치는 영향에 대한 연구도 필요하다.

### 3.3 역추출

#### 3.3.1 Am의 선택적 역추출 (1차 역추출)

역추출 실험은 1M HNO<sub>3</sub>에서 0.09M TBP/Zr-1M DEHPA(Zr=13.5g/L)로 Am과 Eu를 추출한 후 상 분리하여 얻은 유기상을 0.1M HNO<sub>3</sub> 용액으로 세척한 용매를 대상으로 역추출하였다.

##### 3.3.1.1. DTPA농도 영향

Fig. 5는 젖산농도 1.5M로 고정시키고 DTPA 농도를 변화시킨 용액의 pH를 3.6으로 고정시킨 조건에서 DTPA 농도변화에 대한 Am과 Eu의 역추출율을 나타낸 것이다. 1.5M 젖산에서 DTPA농도 변화에 대한 Am의 역추출율에 대한 실험결과는 DTPA농도가 증가할수록 Am과 Eu의 역추출율은 증가하였다. 그러나 Eu 보다 Am의 역추출 증가율이 더 크게 나타났다. Am과 Eu 중에서 Am이 Eu보다 DTPA/lactic acid와 착물을 더 잘 형성하므로 Am의 선택적 역추출이 가능하다[6]. 0.1M DTPA 농도에서 Am과 Eu의 역추출은 각각 53%와 17.9% 이고, Am/Eu의 상호 분리계수는 5.2다.

##### 3.3.1.2 젖산농도 영향

Fig. 6은 DTPA 농도를 0.1M, 그리고 젖산농도를 변화시킨 용액의 pH를 3.6으로 고정시킨 조건에서 젖산농도 변화에 대한 Am과 Eu의 역추출율을 나타낸 것이다. 젖산농도가 증가함에 따라서 Am의 역추출율은 젖산농도가 1.5M 까지 젖산농도 증가에 따라 증가하다가 1.5M 이상에서는 역추출율의 변화가 거의 일정해 진다. 그러나 Eu의 경우도 Am의 경우와 유사한 양상을 나타내었다. 그러나 Am의 역추출율과 Am과 Eu의 상호 분리계수의 두 가지 측면에서 볼 때, 젖산농도 1.5M에서 Am과 Eu의 역추출율 및 Am/Eu의 상호 분리계수가 가장 큰 것으로 나타났다.

##### 3.3.1.3. pH 영향

Fig. 7은 DTPA 농도를 0.1M, 그리고 lactic acid 농도를 1.5M로 고정시킨 조건에서 pH를 3.0 ~ 4.0으로 변화하였을 때 Am과 Eu의 역추출율을 도시하였다. pH가 증가함에 따라 Am 및 Eu의 역추출율도 증가하였다. 본 실험에서 Am의 역추출율과 Am과 Eu의 상호 분리계수의 두 가지 측면에서 판단해 볼 때, 역추출율 측면에서는 pH가 증가되면 Am 뿐만 아니라 Eu의 역추출 양이 증가되었으나 Am/Eu 상호분리 측면에서는 pH = 3.0에서 분리계수가 pH = 3.3, 3.6 및 4.0의 경우 보다 큰 값을 보였다. 역추출용액의 lactic acid가 pH 변화를 방지하는 완충용액의 역할을 하지만 실험상 pH에 변화에 주의가 필요하다.

### 3.3.2 Eu 역추출 (2차 역추출)

Fig. 8은 질산농도변화에 대한 Eu의 역추출율을 도시하였다. 1차 역추출과정에서 Eu는 DTPA/lactic acid의 혼합 역추출용액에 의해 일부분만 역추출되고 대부분의 Eu는 유기상에 그대로 존재하므로 2차 역추출과정에서 HNO<sub>3</sub> 용액을 사용하면 Eu가 쉽게 역추출 된다. 질산농도가 증가할수록 Eu의 역추출율도 증가하였으며 6M 이상에서는 증가율이 현저히 둔화되므로 2차 역추출제의 적합한 질산농도는 6M로 판단되며, 질산농도 6M에서 Eu의 90.9%가 역추출되었다.

### 3.4 용매재생

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 Zr-1M DEHPA(Zr=13.5g/L)를 세척하게 되면 유기상이 두 층으로 분열되는 제 3 상 형성 현상을 나타냈다. 이와 같은 현상은 알칼리용액인 NaOH 또는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>으로 세척시 Zr-1MDEHPA의 DEHPA가 sodium 염 또는 ammonium 염으로 변하게 되고 DEHPA의 sodium 염 또는 ammonium 염은 수용액에 대한 용해도가 작을 뿐만 아니라 지방족 희석제에 대한 용해도 또한 작으므로 유기상이 두 층으로 분열되는 제 3 상 생성의 원인이 된다고 보고되어 있다. 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 0.09 이상인 조건에서 0.5M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 Zr-1M DEHPA를 세척하여 재생할 때 제 3 상 생성을 방지할 수 있었다. 따라서 Am과 Eu의 추출을 방해 (antagonism)하는 물질로 작용하는 TBP의 사용을 최소화하기 위해서는 [TBP]/[DEHPA] ≥ 0.09의 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 결과는 [TBP], [DEHPA] 및 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]와의 상관관계를 나타내는 수식 [TBP] = (0.063 + 0.2 [DEHPA])에서 구한 [TBP]=0.163의 약 1/2에 해당[7] 하였으나 이와같은 결과는 0.5M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 같이 사용한 0.05M (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(CHOH)<sub>4</sub>의 영향도 한 원인으로 생각되지만 보다 명확한 원인 규명을 위한 연구가 보완되어야 한다.

## 4. 결론

본 연구에서는 Zr-DEHPA에 의한 Am과 Eu의 상호분리 특성을 용매추출법으로 연구한 결과는 다음과 같다. Zr-DEHPA 추출제는 질산용액에서 매우 안정하였으며, 1M DEHPA 에 함유된 Zr 농도가 0.1M 일 때, 1M HNO<sub>3</sub>에서도 Am과 Eu에 대해 비교적 높은 추출율을 보였다. 그리고 Am의 역추출조건은 역추출제의 DTPA 농도는 0.1M, 질산농도는 1.5M이 적합하다고 판단된다. 그리고 [TBP]/[DEHPA]=0.09 이상인 조건에서 알칼리용액으로 DEHPA 재생할 때 발생하는 제 3상 생성 현상을 방지할 수 있었다.

### 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), 102 (1975)
  5. W. W. Schilz, TID-26971 "The Chemistry of Americium" (1976)
  6. R.D. Baybraz, *J. of Inorg. Nucl. Chem*, 27, 1831 (1965)
  7. 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. Schilz, L.L. Burger and J.D. Navratil (eds), CRC press, Boca Raton, (1990), chap 6