'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid의 Zr 염 추출제에 의한 모의 방사성폐액에서의 Am과 란탄족원소의 상호분리

Mutual separation of Am and lanthanides from simulated nuclear liquid waste solution by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid containing zirconium

양한범, 이일희, 송기찬, 김도양, 유재형

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

방사성 폐액에 존재하는 악티늄족과 란탄족의 대표원소로 Am과 Eu을 비롯한 주요핵종 10 원소를 선정하여 만든 모의폐액을 대상으로 Di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid의 Zr 염과 도데칸 희석제를 사용하여 Am과 희토류 원소군의 공추출 → Am의 제 1 단계 선택적 역추출 → 희토류원소군의 제 2 단계 역추출을 통한 Am과 희토류 원소군의 상호분리 특성을 회분식으로 고찰하였다. 공추출의 경우 1M DEHPA의 Zr 염(Zr: 14.7g/ℓ)으로 1M HNO_3에서의 Am 및 Eu의 추출율은 각각 80%와 94%를 보였다. 제 1 단계 역추출에서는 pH가 3.6으로 조정된 0.05M DTPA와 1M lactic acid의 혼합 용액으로 유기상으로 공추출된 Am과 Eu의 63.3% 및 11.5%가 각각 역추출되었으며, 이때 Am과 Eu의 상호분리 계수는 13.3 이다. 제2 단계 역추출에서는 제 1단계 역추출에서 역추출되지 않고 유기상에 남아 있는 희토류원소의 역추출에 적합한 HNO_3 농도는 6M이며, 이때 Eu의 경우 89.9%가 역추출되었다.

Abstract

This study was carried out to elucidate the chemical characteristics of mutual separation for Am, which were selected as a stand-in for minor actinide, and RE(rare earth elements) by solvent extraction with Zr salt of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid at batch system. As results, 80% of Am and 94% of Eu were coextracted with Zr salt (Zr concentration =14.7g/ℓ) of 1M DEHPA/dodecane at 1M HNO_3 in the extraction step. The extraction yields of Am and Eu were proportionally increased with the concentration of Zr in Zr salt of 1M DEHPA/dodecane having the synergistic effect. In the 1st stripping step for the selective separation of Am, 63.3% of Am and 11.5% of Eu were stripped with the mixed solution of 0.05M DTPA and 1M lactic acid adjusted pH of 3.6. At that time, the separation factor calculated from the distribution coefficients of Am and Eu was 13.3. In the 2nd Stripping step to remove the Eu remained the organic phase after the 1st stripping step, 89.9% of Eu was stripped into aqueous phase with 6M HNO_3.

1. 서 론

고준위 방사성 폐액(high-level radioactive liquid waste: HLLW)에 함유되어 있는

MA(minor actinide) 및 RE(rare earth) 원소들은 그 자체가 중금속으로서의 화학적 독성을 갖고 있을 뿐만 아니라, 특히 MA의 경우는 대부분 장기간 방사선을 방출하는 반감기가 긴 원소들이므로 인간의 생존 영역인 자연 생태계와 상당기간 격리시키는 것이 바람직하다. 현재의 대표적인 관리방법으로 HLLW를 유리화(vitrification) 하여 지하 깊은 지층에 처분하는 방법이 있으나, 최근에는 이를 보다 과학적으로 안전하게 처리하여 관리하는 문제와 더 나아가서는 재활용하는 방법에 대한 연구의 중요성이 증대되고 있다. 따라서 유리화 방법보다는 HLLW에 함유되어 있는 반감기가 긴 장수명 핵종인 초 우라늄원소(TRU), ^{99}Tc 및 ^{129}I 군을 비롯한 고방사선 및 고발열량을 가진 ^{137}Cs, ^{90}Sr 군, 또 귀금속에 속하는 백금족 원소 등을 화학적성질이 유사한 몇 개의 그룹으로 분리해내는 군분리기술과 군분리로부터 얻은 장수명 핵종을 액금로, 전용 TRU 연소로, 또는 가속기/미임계로 복합시스템 등을 이용한 소멸처리 기술에 대한 연구가 미국, 일본, 프랑스 등 원자력 선진국을 중심으로 진행되고 있다.

현재 연구 중인 군분리 기술은 이온교환법, 침전법, 용매추출법, 용융염전해법 등 여러 가지 방법이 제시되고 있으나, 용매추출법에 대한 연구가 많이 수행되고 있으며 추출제로는 아미드 계열과 유기인산 계열의 추출제가 많이 이용되고 있다. 본 연구팀 또한 유기인산 계열의 추출제인 DEHPA (di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)를 중심으로 CMPO(octyl (phenyl)-N, N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide) 및 DIDPA(di-isodecyl phosphoric acid)를 사용하여 군분리 연구를 수행한 바 있다[1 5].

상기 추출제 중에서 CMPO와 DIDPA는 모두 MA와 RE 원소의 상호분리계수가 DEHPA에 비해 10배 이상 낮은 단점이 있는데 반하여, DEHPA는 질산농도에 따른 추출성이 CMPO와는 서로 상반된 성질을 가진 산성 추출제로서 질산농도가 낮을수록 분배계수가 더 증가하는 특성을 나타낸다. 그러므로 DEHPA 추출제로 실제의 HLLW를 대상으로 MA와 RE 원소를 함께 추출하여 이를 상호분리하기 위해서는 질산농도를 0.1M까지 탈질해야 하는 문제점이 있다[3].

이와같은 문제점을 개선할 수 있는 가능성을 가진 추출제로서 금속이온이 함유된 유기인산 추출제가 최근에 주목받고 있다. Weaver[6]가 유기인산 추출제에 다가 원소인 Zr, Hf이 존재할 때 알카리 토금속원소, 3가의 MA와 RE원소에 대한 분배계수가 증가하는 현상을 처음 발표이래 최근에는 군분리의 용매추출 공정에 대한 적용 가능성이 검토되고 있다[7 13]. 일반적으로 용매추출 공정에서 원소들 간의 상호영향은 한 원소가 다른 원소의 추출을 억제하거나 또는 어떤 특성 원소에 대해서 추출력을 상승시키는 효과를 나타낸다. 이런 현상은 유기상에서 유기인산 추출제와 형성한 착물의 용해도가 Zr 또는 Hf의 유기인산 착물의 용해도보다 더 작은 경우 Zr, Hf의 유기인산 추출제의 화합물이 유기인산 추출제 자체보다 더 강력한 추출제로 간주될 수 있으며, 특히 Zr이 함유된 유기인산 추출제는 질산용액에 존재하는 알카리 토금속원소, MA 및 RE 원소에 대해 가장 선택적인 추출제로 잘 알려져 있으며, 또한 수력학적 성질, 내방사선 및 질산에 대한 높은 화학적 안전성을 유지하는 것으로 고찰되고 있다.

본 연구에서는 방사성 폐액에 존재하는 악티늄족과 란탄족의 대표원소로 Am과 Eu을 비롯한 주요금속원소 10원소를 선정하여 만든 모의 폐액을 대상으로 DEHPA의 최대 단점인 질산농도가 낮을수록 Am과 Eu의 추출이 잘되는 문제점을 극복하기 위하여 지금까지 연구해온 DEHPA에 Zr을 붙여 만든 DEHPA의 Zr 염 (이하 Zr-DEHPA로 표기) 추출제를 사용하여 Am과 란탄족원소들의 상호분리를 위한 공추출 및 선택적 역추출에 대한 화학적 특성

을 규명하였다.

2. 실험

2.1 시약

DEHPA, TBP 및 n-dodecane, HNO_3는 Merck 제품, zirconium sulphate와 di-ethylene triamine pentaacetic acid (DTPA)는 Aldrich 제품, lactic acid는 TEDIA 시약, $(NH_4)_2CO_3$는 Katayama 시약, $(CH_2OH)_2(CHOH)_4$는 Showa 시약, 그리고 LSC용 cocktail 용매는 Packard 사의 Ultima Gold를 사용하였다. 동위원소 ^{241}Am과 ^{152}Eu는 미국의 IPL (Isotope Product Laboratories)사 제품을 사용하였다.

2.2 기기 및 분석

추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기 (Jeio Tech, 모델; SI-900R)를 사용하였다. 용액의 pH 측정은 Orion model 940 pH 미터로 측정하였다. 방사성 동위원소 ^{241}Am 및 ^{152}Eu 핵종은 액체섬광계수기 (liquid scintillation analyzer; Packard model 2500TR/AB)로 분석하였으며 Cs은 원자 흡광분석기(Varian model B470)로 분석하고 그밖의 금속원소의 농도는 유도쌍결합 플라스마 분광기(Jobinyvon model JY 38 plus)와 다중파고 분석기 (Oxford, MCA, Ge(Li) detector)로 분석하였다.

2.3 Zr-DEHPA 제조

부피플라스크를 사용하여 1M HDEHP/dodecan 시약과 실험조건에 맞는 Zr 농도의 $Zr(SO_4)_2$를 1M H_2SO_4 용액에 용해시켜 Zr/1M H_2SO_4 시약을 만든다. 그리고 이들 두 시약의 부피비가 1:1 이 되도록 분액깔대기에 취한 후 30분간 진탕하여 Zr이 유기상으로 추출되어 평형이 이루어질때까지 추출한 후 방치하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. 그리고 유기상만을 분리하여 1M H_2SO_4 용액으로 1회 0.5M HNO_3로 1회 연속 세척한 다음 상분리 여과지(watman, IPS)로 여과하여 잔유 수분을 제거한 후 시약병에 보관한다. 그리고 1M H_2SO_4의 Zr 시약과 Zr 추출 및 세척한 1M H_2SO_4 용액과 0.5M HNO_3 세척용액의 Zr 함량은 분석하여 Zr-1M HDEHP 수득율을 계산하였다.

2.4 Zr-DEHPA의 전처리

Zr-DEHPA 추출제는 추출실험에서 사용하기 전에 실험조건에 따라서 0.5M 2M 질산용액과 1:1의 부피비로 전처리(pre-equilibrium) 한 후 사용하여 Zr-DEHPA에 의한 질산추출로 인한 영향을 배제시켰다.

2.5 추출 및 역추출 실험

실험조건에 따라 4㎖ 20㎖ 용량의 유리용기에 수용상과 유기상의 비가 1:1이 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.

2. 6 모의 방사성 폐액 제조

모의 방사성 폐액(simulated radioactive waste solution)은 실제의 HLLW에 존재하는 주

요 금속원소의 대표원소를 선정하여 제조하였다. MA의 대표원소로 Am, RE의 대표원소로 Nd, Eu, Ce, Y 그리고 MA와 RE 분리공정에서 문제 원소로 알려진 Zr, Fe, Mo 원소, 알카리족 원소인 Sr, Cs의 10 성분을 선정하여 1M 질산용액에 용해시켜 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	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Ce	0.033	0.033	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Y	0.0084	0.0084	$Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$
Eu	0.0019	0.0019	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
Zr	$6.9x10^{-2}$	$6.9x10^{-3}$	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$
Fe	0.038	0.038	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Mo	0.069	$6.9x10^{-5}$	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
Sr	0.0165	0.0165	$Sr(NO_3)$
Cs	0.0371	0.0371	$CsNO_3$

3. 결과 및 고찰

3.1 Zr-DEHPA 특성 및 안전성 시험

Zr-1M DEHPA를 추출제로 사용하여 MA/RE의 상호분리 실험에 사용하기 앞서 Zr-1M DEHPA의 특성 및 안전성에 대한 시험을 수행하였다. MA/RE의 상호분리공정에서 Zr-1M DEHPA의 안전성에 영향을 고려할 수 있는 인자로는 질산농도, DTPA 농도, 젖산농도, pH, 용매재생용액, 금속원소와 Zr-1M DEHPA의 Zr과의 치환 반응, 온도, 방사선에 대한 Zr-1M DEHPA의 안전성에 미치는 영향을 예상할 수 있다. 그러나 본 실험에서 아직 수행하지 못한 방사선이 미치는 영향에 대한 실험은 DEHPA 뿐만 아니라 DTPA 및 실험에 사용되는 주요 시약을 대상으로 한 실험이 요구된다.

3.1.1 Zr-DEHPA IR 특성

1M DEHPA와 Zr-1M DEHPA를 적외선 분광기로 측정한 결과 1230 Cm^{-1}에서 나타나는 DEHPA의 P → O 흡수띠가 Zr을 추출한 Zr-1M DEHPA의 스펙트럼에서는 더 낮은 주파수로 전이(shift)가 되어 DEHPA의 P → O와 Zr이 결합되어 있음을 알 수 있었다[14].

3.1.2 HNO_3 매질에 대한 안전성

그리고 Zr-1M DEHPA를 0.1M, 0.5M, 1M, 1.5M HNO_3와 1:1의 부피비로 혼합하여 진탕한 후 수용상의 Zr 농도를 분석한 결과 0.01ppm 미만으로 DEHPA와 결합한 Zr이 실험하고자 하는 수용액의 질산농도 범위에서 안정한 결합을 유지하는 것을 알 수 있었다.

3.1.3 금속원소와 치환반응에 대한 안전성

치환반응에 대한 영향으로 Zr-1M DEHPA의 Zr과 치환 가능성이 있는 Y에 대해 실험한 결과 Zr과 Y의 치환반응이 일어날 가능성은 없다고 판단되었다. 그리고 온도에 대한 영향도 무시할만한 수준이었다.

3.1.4 DTPA/젖산 역추출제에 대한 안전성

Zr-1M DEHPA으로 질산매질에서 공추출된 Am과 RE를 상호분리하기 위해서 사용되는 DTPA와 젖산의 혼합용액에 대한 Zr-DEHPA의 분해도를 측정하였다. Am의 역추출제인 DTPA 농도, 젖산농도, pH 변화에 대한 실험결과를 보면 Table 2에서 보는 바와같이 1M DEHPA에 함침된 Zr의 분해도는 DTPA의 경우 최대 5.2%, 젖산의 경우 최대 6.37%, pH 변화에 대해서는 최대 6.0%가 분해되어 수용상으로 침출되었으며 그 중에서도 안전성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 젖산임을 알 수 있었다. 젖산농도 1M일 때 Zr-DEHPA의 Zr이 약 0.58% 해리되므로 Am/RE의 상호분리시 DTPA는 0.05M, 젖산농도는 1M이 적합하다고 판단된다.

Table 2. The degredation of Zr salt in the Zr-1M DEHPA/dodecane with the mixture solution of DTPA and lactic acid at various pH (initial Zr concentration : 14,7 g/L)

[DTPA]	Degradation, %	[Lactic acid]	Degradation, %	pH	Degradation, %
0.02	2.4	0.5	0.06	3.0	2.5
0.05	3.6	1.0	0.58	3.3	3.2
0.08	4.3	1.5	3.63	3.6	3.7
0.15	5.2	2.0	6.37	4.0	6.0
Lactic acid pH	1.5M 3.6	DTPA pH	0.05M 3.6	DTPA Lactic acid	0.05M 1.5M

3.1.5 용매재생 시약에 대한 안전성

사용후 용매를 재생하기 위해서 사용되는 0.5M $(NH_4)_2CO_3$와 0.05M $(CH_2OH)_2(CHOH)_4$의 혼합용액에 대한 Zr-DEHPA의 안전성을 측정하였다. $V_{org}:V_{aq}$ = 1:1 또는 1:2인 조건에서 두

경우 모두 Zr-1M DEHPA의 Zr 중 99.9%가 분해되어 수용상으로 침출되었다. 이와같은 결과는 Zr-DEHPA가 용매재생 용액에 대해서 매우 불안정하여 Zr이 완전 분해된다는 것을 의미하므로 Zr-DEHPA를 재순환 사용시 DEHPA의 Zr 염 추출제를 다시 제조하여 순환시켜야 한다.

3.2 다성분계 대상 공추출

3.2.1. Zr 농도 영향

1M DEHPA에 존재하는 Zr이 Am과 Eu 추출에 미치는 영향에 대한 실험결과는 참고문헌 15에 발표한 Fig. 1과 같이 Am과 Eu의 추출율이 Zr 농도에 비례하여 증가하다가 Zr 농도가 15g/L 이상에서는 거의 일정하였다. 따라서 본 연구에서는 Zr이 14.7g/L가 함침된 Zr-1M DEHPA를 사용하였다.

3.2.2. DEHPA 농도 영향

Fig. 2는 1M HNO_3 및 O/A=1에서 Zr-DEHPA로 Am, Eu 등 10성분의 혼합용액을 대상으로 추출한 각 원소의 추출율을 도시하였다. DEHPA 농도가 증가할수록 Am과 RE 원소의 추출율이 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 Zr이 함침된 DEHPA의 농도가 증가할수록 3가 금속 양이온의 추출이 잘 된다는 사실을 보여주고 있다. 그리고 대부분의 Zr, Mo과 일부 Fe가 Am 및 RE 원소와 공추출되고 있으나 본 연구실에서 실험하고 있는 공정에서는 추출공정의 선행공정인 개미산 탈질공정에서 Zr과 Mo가 각각 99%와 95% 제거되므로 본 실험에서 사용한 Table 1의 모의폐액내 Am과 RE 원소의 실제 농도에 비하면 상대적으로 낮은 농도이므로 추출공정상 큰 문제는 없을 것으로 판단된다. 그러나 본 실험결과를 볼 때 Zr과 Mo는 추출공정의 선행공정에서 미리 제거하여 주는 것이 바람직하다고 생각된다.

3.2.3. O/A 비 영향

Fig. 3은 질산농도가 1M인 Am, Eu 등 10성분의 혼합용액을 대상으로 유기상(O)과 수용상(A)의 비(O/A)를 변화시키면서 Zr-1M DEHPA(Zr=14.7g/L)로 추출한 결과를 도시하였다. O/A 비가 증가할수록 Am과 RE의 추출율이 증가하고 있다. 이는 O/A 비가 증가함에따라서 동일한 상비와 비교하여보면 추출제의 농도가 증가된 결과에 의한 것이며 O/A비기 증가되면 Am의 추출율을 보다 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 2차 폐기물 발생량도 감소시킬 수 있으므로 이와같은 요소를 고려하면 추출단계의 O/A 비는 2로 선정하는 것이 적합하다고 판단된다.

3.2.4. 질산농도 영향

Fig. 4는 추출제 Zr-1M DEHPA(Zr=14.7g/L)로 O/A=1에서 Am, Eu, Nd, Ce, Y, Mo, Fe, Zr, Cs, Sr의 혼합용액을 대상으로 질산농도의 변화에 따른 각 원소의 추출율을 도시한 결과다. 질산매질에서 Zr-1M DEHPA 추출제로 3가의 MA/RE 금속의 양이온을 추출할 때 나타나는 질산농도의 영향에 대한 일반적인 경향은 산성 추출제인 DEHPA 고유의 특성인 산농도가 증가하면 금속양이온의 추출율이 감소하는 특성을 Zr이 함침된 Zr-DEHPA 추출제에서도 보여주고 있다. 그러나 다른점은 DEHPA 추출제에 비하여 Zr-1M DEHPA 추출제의 경우 3가의 MA/RE 금속의 양이온 추출에 미치는 질산농도의 영향이 훨씬 작다는 특성을 보여주고 있다. Fig. 4에서 0.5M HNO_3 일 때 원소들의 추출율을 보면 크게는 세 부류의 원소군으로 구분할 수 있다. 첫째는 추출이 잘되는 원소군으로 Am, Eu, Nd, Y, Mo, Zr 이고, 둘째는 추출율이 중간정도 되는 원소군으로 Ce, Fe, Sr, 그리고 셋째는 추출이 안되는

원소군으로 Cs 이다. 그러나 질산농도가 증가하는 경우에는 추출이 잘되는 원소군에서 Y, Mo, Zr의 추출율이 99% 이상으로 거의 일정하였으나 그 밖의 원소는 Eu, Nd, Am 순으로 추출율은 감소하였다. 그러나 Ce, Fe, Sr의 원소군은 질산농도의 영향을 적게 받는 것으로 나타났다. 그리고 Cs은 1M 이상의 질산농도에서는 추출이 거의 안되었다. 한가지 지적할 사항은 란탄족원소들의 추출율이 Ce < Nd < Eu 순서로 증가하는 결과인데 이와같은 현상은 DEHPA에 대한 란탄족원소들의 추출율이 원자번호가 증가할수록 추출율이 증가하는 현상과 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 전체적인 측면에서 판단해 볼 때 1M DEHPA의 경우 0.1M HNO_3 이상에서는 Am과 RE의 추출율이 급격히 감소하는데 반하여 Zr-1M DEHPA의 경우 1M 질산농도에서도 비교적 높은 추출율을 보이고 있다. 따라서 1M DEHPA 보다 높은 질산농도에서 추출이 가능하므로 탈질공정에서의 0.1M의 낮은 질산농도까지 탈질해야 하는 공정상의 부담을 크게 경감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 역추출 (Am/RE 상호분리)

3.3.1 Am 역추출 (1단계 역추출)

10 성분계 대상 공추출공정에서 Zr-1M DEHPA의 유기상으로 공추출된 Am, RE를 비롯한 여러가지 원소중 1단계 역추출에서는 Am 만을 선택적으로 역추출하는 공정으로서, 역추출제인 DTPA/젖산 혼합용액의 최적조건을 규명하기 위한 실험을 수행하였다.

3.3.1.1 DTPA 농도 영향

Fig. 5는 1M 젖산, pH=3.6, 25℃에서 DTPA 농도 변화에 대한 각 원소의 역추출율을 도시한 것이다. DTPA 농도가 증가할수록 Am의 경우 역추출율이 증가하다가 0.05M 이상에서는 거의 일정해지는 양상을 보이지만 Eu, Nd는 DTPA 농도에 비례하여 증가하고 있다. 주요 원소의 역추출순서를 보면 Am>Nd>Eu>Ce≫Y 순이다. 이는 M^{3+}와 DTPA 간의 착물 안정화상수의 순서인 Am>Eu>Nd>Ce≫Y와 비교하여 보면 Nd와 Eu의 순서만 바뀌었을 뿐 이들 안정화상수의 순으로 역추출됨을 알 수 있다. RE 중에서 Y, Ce, Eu 등은 별 문제가 없을 것으로 판단된다. 그리고 Mo는 DTPA 농도를 0.02M 0.15M로 변화시켰을 때 DTPA 농도변화의 영향을 받지 않고 99% 역추출되는 반면에 Y와 Fe의 역추출은 1% 미만이었다. DTPA를 H_5Y로 표시할 때 Am^{3+}와 DTPA는 1:1 몰비 반응으로 AmY^{-2} 이 주 반응 생성물

$$Am^{3+} + Y^{5-} \rightarrow AmY^{2-}$$

이므로[16] 예상되는 방사성폐액의 Am 농도가 0.0012M 임을 고려하여 볼 때 종합적인 측면에서 보면 적합한 DTPA 농도는 0.05M로 판단된다.

3.3.1.2. 젖산농도 영향

Fig. 6은 0.05M DTPA, pH=3.6, 25℃ 조건에서 역추출 혼합용액의 젖산농도를 변화하였을때 Am, Eu, Nd, Y, Fe, Mo의 역추출율을 도시한 것이다. 젖산농도 변화에 대하여 Am의 역추출율은 완만한 포물선 형태를 보였으며, Am의 경우 젖산농도가 증가할 수록 역추출율도 증가하다가 1M 일 때 역추출율이 최대로 나타났다. 그리고 Mo는 젖산농도가 1M 이하 영역에서는 젖산농도 증가에 비례하여 Mo의 역추출율이 급격히 증가하다가 1M 이상 영역에서는 거의 일정하였다. 그러나 젖산이 수용상의 pH를 일정하게 유지시켜 주는 완충제의 역할과 Am/RE 상호분리도를 향상시켜 주는 작용도 하므로 전체적인 측면에서 적합한 젖산농도는 1M로 판단된다.

3.3.1.3. pH 영향

Fig. 7은 0.05M DTPA, 1M 젖산, 25℃ 조건에서 역추출 혼합용액의 pH를 3.0 ~ 4.0으로 변화하였을때 Am, Eu, Nd, Y, Fe, Mo의 역추출율을 도시한 것이다. pH 증가에 따라서 Am, Eu Nd의 역추출율이 증가하였으며 Mo는 pH 3.0 ~ 3.6 영역에서 99% 역추출되는 반면에 Y와 Fe는 거의 역추출인 안되는 것을 알 수 있다. pH가 증가할수록 Am과 Eu의 역추출율이 동시에 증가하므로 역추출율 측면에서는 pH가 높을수록 유리하고 정제도 측면에서는 pH가 낮을수록 Am과 공역추출되는 Eu 양이 감소되므로 Am/RE 상호분리계수가 증가되는 가위효과(scissors effect)가 나타난다. 그러므로 Am의 역추출율과 정제도의 두가지 측면을 고려하여 볼 때 적합한 pH는 3.3 3.6으로 판단된다.

3.3.2. RE 역추출 (2 단계 역추출)

RE 역추출은 0.05M DTPA, 1M 젖산, pH=3.6의 역추출용액으로 Am을 선택적으로 역추출시킨 유기상을 대상으로 실험하였다. Fig. 8은 질산농도 변화에 대한 RE의 역추출율로서 Eu, Nd, Ce의 경우 질산농도가 4M 이상인 영역에서는 역추출율의 변화폭이 작았으며, Y의 역추출율은 질산농도에 비례하여 계속 증가하였다. Eu의 경우 회분식으로 1회 역추출한 결과 질산농도가 2M일 경우 역추출율은 약 40% 이며, 질산농도가 4M 이상 영역에서는 약 90% 였다.

4. 결 론

공추출의 경우 1M DEHPA의 Zr 염(Zr: 14.7g/ℓ)으로 1M HNO_3에서의 Am 및 Eu의 추출율은 각각 80%와 94%를 보였다. 이와같은 결과는 산성추출제인 DEHPA가 0.1M의 낮은 질산농도일 경우 Am과 Eu을 효과적으로 추출할 수 있는데 반하여 Zr-DEHPA의 경우 1M 질산 용액에서도 Am과 Eu을 추출할 수 있다고 판단된다. 제 1 단계 역추출에서는 pH가 3.6으로 조정된 0.05M DTPA와 1M lactic acid의 혼합 용액으로 유기상으로 공추출된 Am과 Eu의 63.3% 및 11.5%가 각각 역추출되었으며, 이때 Am과 Eu의 상호분리 계수는 13.3 이다. 제2 단계 역추출에서는 제 1단계 역추출에서 역추출되지 않고 유기상에 남아 있는 희토류원소의 역추출에 적합한 HNO_3 농도는 6M이며, 이때 Eu의 경우 89.9%가 역추출되었다.

감사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo and H. S Park, J. Korean Ind. & Eng. Chem., **7**, 153(1996).
2. H. B. Yang, J. K. Lim and J. H. Yoo, "Partitioning of minor actinides from rare earths by solvent extraction with DEHPA", 4th OECD/NEA International exchange meeting on partitioning and transmutation technology, 1996. Sep. 11 - 14, Mito, Japan, (1996).
3. J. H. Yoo et al., "군분리공정 기술개발" KAERI/RR-1632/95 (1995)

4. E. H. Lee, H. B. Yang, J. K. Lim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, J. Korean Ind. & Eng. Chem., **6**, 529 (1995).
5. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo and H. S Park, **한국원자력학회** 96 **춘계 학술발표회 논문집**, vol(III), 559 (1996).
6. B. Weaver, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 2233(1968)
7. B. Weaver and R. R. Shoun, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1909(1971)
8. Galaktionov S. V., Muhin I. V., Smelov V. S. and Shesterikov V. N, "Acid zirconium - containing salts of phosphorus-organic acids - The new effective extractants for extraction of transplutonium, rare earth, personnel communication
9. I. V, Moukhine and V. S. Smelov, "The comparative characteristics of methods partitioning HLW in Russia for transmutation of radionuclides"4th OECD/NEA International exchange meeting on partitioning and transmutation technology, 1996. Sep. 11-14, Mito, Japan, (1996). 10. N. V. Sistkova, V. Chotivka and J. Mobiusova, J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 1135(1974)
11. N. A. Plesskaya, O. A. Sinegribova and G. A. Yagodin, Russian J. of Inorg. Chem., **22**, (1977)
12. O.A. Sinegribova, G.A. Yagodin, G.I. Semenov and L.I. Pukhonto, Russian J. of Inorg. Chem., **20**, 102(1975)
13. E. S. Stoyanov, V. A. Mikhailov, O. M. Petrukhin, E. V. Shipulo and Yagodin, Solvent Extr. Ion Exch., **9**, 787(1991).
14 D. F. Peppard and J. R. Ferraro, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 275 (1959)
15. H. B. Yang, E. H. Lee, and J. H. Yoo, **한국원자력학회** '99 **추계 학술발표회 논문집**, (1999).
16 R. D. Baybarz, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1831 (1965)

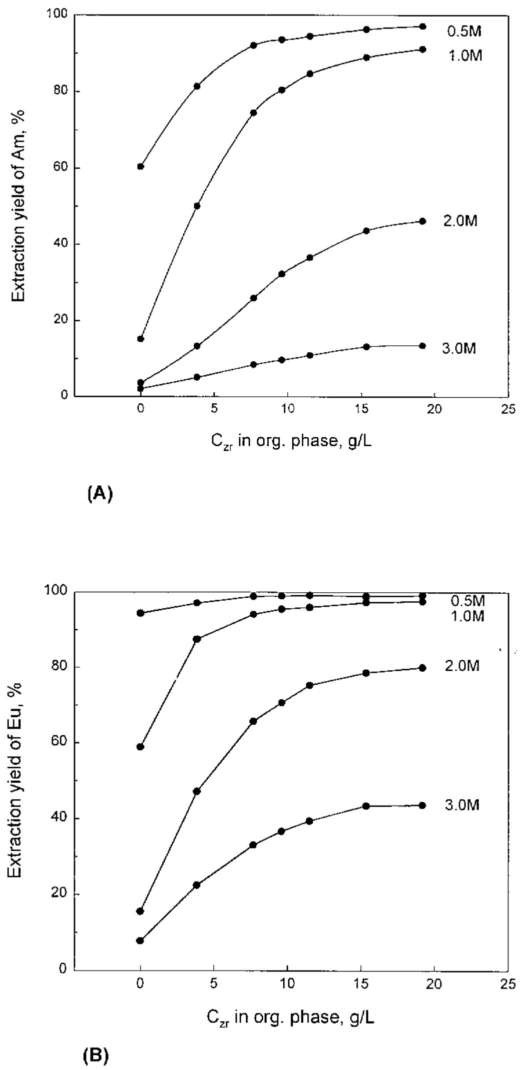

Fig. 1 Effect of Zr concentration containing in 1M DEHPA on the extraction yields of (A) Am and (B) Eu at 0.5M, 1M, 2M and 3M nitric acid

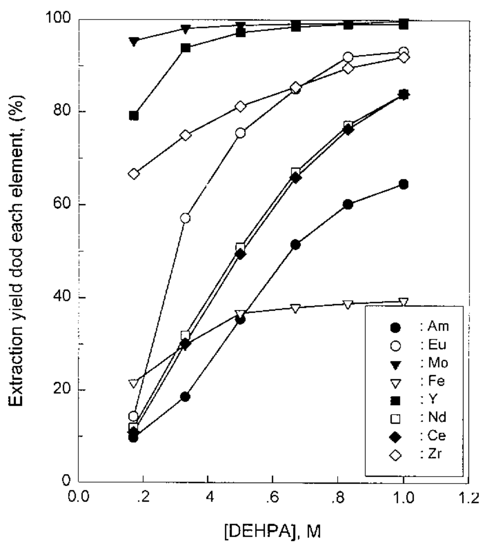

Fig. 2. Effect of Zr-DEHPA (Zr=14.7g/L) concentration on extraction yields of each element at 1M HNO_3

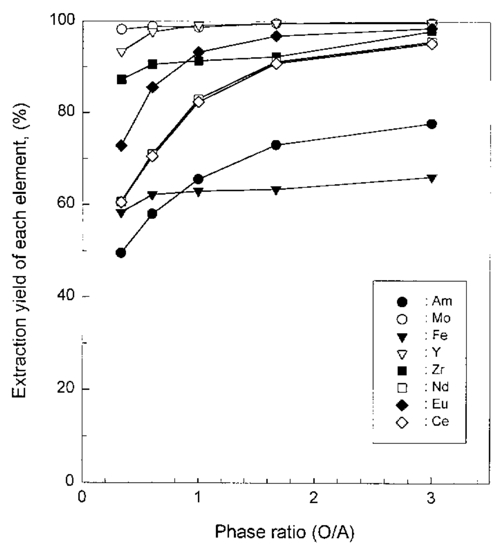

Fig. 3. Effect of the phase ratio on the extraction yields of each element at Zr-1M DEHPA (Zr=14.7g/L) and 1M HNO_3

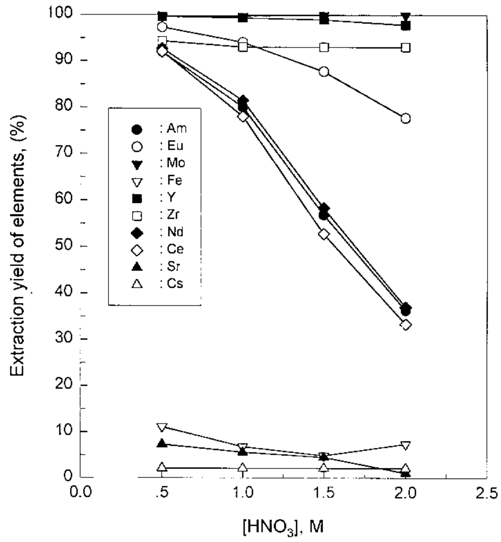

Fig. 4. Effect of HNO_3 concentration on extraction yield of each element at Zr-1M DEHPA (Zr=14.7g/L)

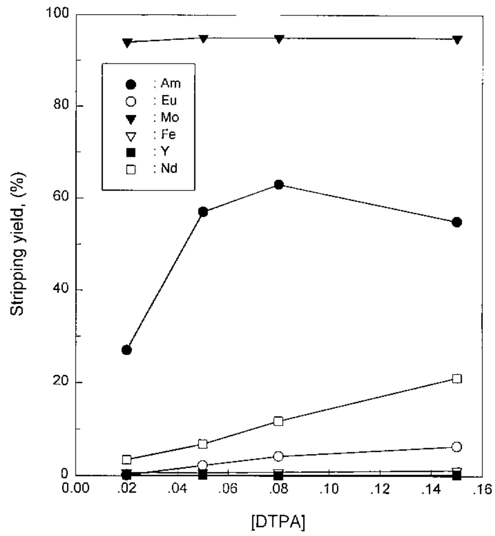

Fig. 5 Effect of DTPA concentration in a mixture stripping solution of 1M lactic acid (pH=3.6) on the stripping yields of several elements

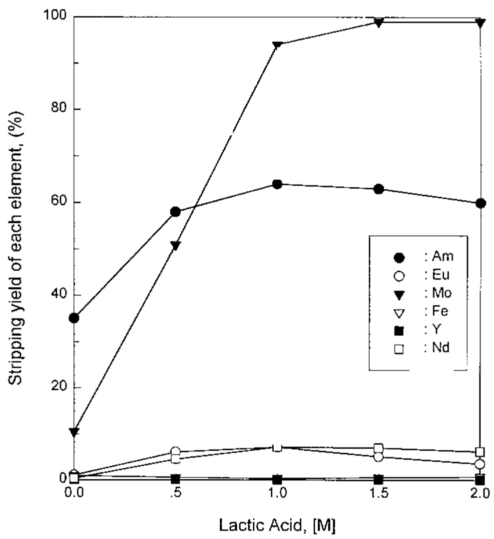

Fig. 6. Effect of lactic acid concentration on the stripping yields of eachl element at 0.05M DTPA (pH=3.6)

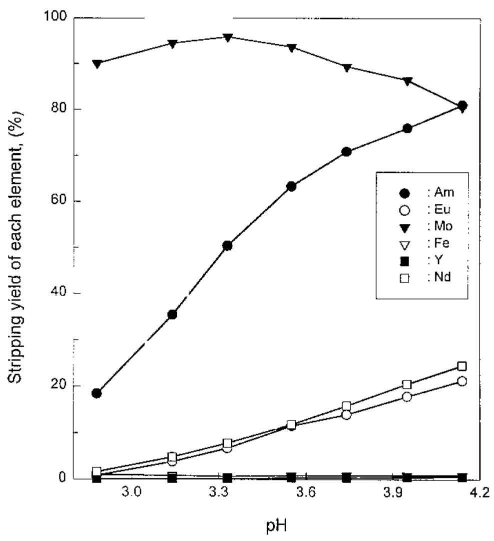

Fig. 7. Effect of pH aqueous phase on the stripping yield of each element at 0.05M DTPA and 1M lactic acid