

DEHPA 추출제에 의한 악티늄족원소와 란탄족원소의 상호분리연구 (II)

양한범 · 이일희 · 임재관 · 유재형 · 박현수

한국원자력연구소 부설 원자력환경관리센터
(1995년 10월 10일 접수, 1995년 11월 15일 채택)

Separation of Actinides and Lanthanides by DEHPA Extractant(II)

H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo, and H. S. Park

Nuclear Environment Management Center at KAERI, Taejon 305-353, Korea

(Received October 10, 1995, Accepted November 15, 1995)

요약: 방사성폐액 중 주요 핵종인 ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 를 선정하여 추출제 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid를 사용한 용매추출법으로 이들 세 가지 핵종의 상호분리에 대해 연구하였다. ^{237}Np 의 추출율을 향상시키기 위해 환원제로 H_2O_2 를 첨가하여 추출한 결과 ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 핵종 모두 99.9% 이상 추출할 수 있었다. 추출된 ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 는 세 단계의 역추출과정을 통해 상호분리한 결과 ^{152}Eu 와 ^{237}Np 의 경우 상호분리도가 좋았으나, ^{241}Am 의 경우 약 7~9.6%의 ^{152}Eu 와 ^{237}Np 가 동반 역추출되어 ^{241}Am 용액에 대한 정제과정이 추가로 요구되었다. 용매재생과정에서 생성되는 제3상의 생성원인과 해결방법에 대해서도 논하였다.

Abstract: Several main nuclides (^{241}Am , ^{152}Eu and ^{237}Np) in radioactive waste solution were selected and examined to mutual separation with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid by solvent extraction technique. ^{237}Np was extracted more than 99.9% adding the H_2O_2 that was a good reductant for the oxidation state control of ^{237}Np . ^{241}Am , ^{152}Eu and ^{237}Np could be fairly well separated one another during the different sequence stripping stages, but about 7~9.6% of the other nuclides were still remained for the ^{241}Am stripping solution. This result shows that the product of ^{152}Eu and ^{237}Np was good, but ^{241}Am may be needed to further purification process. It was also discussed on the cause of the third phase formation phenomenon that was found in the solvent regeneration.

1. 서 론

본 연구자들은 최근에 방사성 액체폐기물에 함유되어 있는 방사성핵종들을 화학적특성이 유사한 핵종군으로 군분리하여 유용한 핵종은 재활용하고, 장반감기 핵종은 소멸처리하기 위한 군분리공정연구를 수행하고 있다[1, 2]. 악티늄족 원소의 하나인 Np는 ^{152}Eu 과 ^{241}Am 의 경우보다 방사성독성이 크고, 지하에서의 핵종이동도 빠르므로 우선적으로 분리해야 할 핵종의

하나로 권고되고 있다[3, 4]. Np의 산화상태는 높은 농도의 질산용액에서는 불균등화(disproportionation) 반응으로 Np(IV) 및 Np(VI)로 존재하는데 반하여, 낮은 농도의 질산용액에서는 주로 Np(V)로 존재한다. DEHPA (di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid) 추출제에 의한 Np의 추출시, Np의 산화가 상태 및 추출률과의 관계는 Np(IV) > Np(VI) >> Np(V) 순으로 보고되고 있으며, Np(V)의 추출율을 향상시키기 위해서는 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , Ferrous sulfamate,

hydroxylamine 등의 산화제 또는 환원제를 첨가하여, Np(V)를 추출율이 높은 Np(VI)나 Np(IV)로 산화가 상태를 변화시켜 추출하고 있다. 그러나 금속 원소가 함유된 산화제 또는 환원제를 사용할 경우 2차 폐기물양이 증가될 뿐만 아니라 처리시에도 문제가 되고 있다. 따라서 Np(V)를 Np(IV)로 환원시키는데 사용하는 여러가지 환원제중 H_2O_2 는 비교적 취급이 용이하고 염(salt) 생성이 없으며, H_2O 와 O_2 로 쉽게 분해되는 특성을 가지고 있으므로 Np의 환원제로 많이 사용되고 있다 [5]. 그리고 추출에 사용한 용매에 대한 재생과정이 용매추출공정의 공정화를 위해서는 필수적으로 수반되어야 하는데 이에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 제 1보[6]에서 발표한 ^{241}Am 과 ^{152}Eu 에 대한 연구결과를 바탕으로 방사성폐액에 함유되어 있는 대표적인 장수명핵종의 하나인 ^{237}Np 에 대하여 추출제 DEHPA와 환원제 H_2O_2 를 사용하여 질산용액에서의 추출 및 역추출 거동과 DEHPA/n-dodecane 용매재생에 대해 실험하였다.

2. 실험

2.1. 시약

추출제인 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA), H_2O_2 와 암모니아수(25%)는 Merck 제품, 역추출제인 di-ethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA)는 Aldrich 제품, n-dodecane은 Fluka 제품 그리고 HNO_3 , methyl isobutyl ketone(MIBK)와 $CH_3CH(OH)COOH$ 는 Junsei 제품, 2-thenoyl trifluoroacetone(TTA)는 Kanto 시약, $(CH_2OH)_2$ (CHOH)₄ 및 citric acid는 Showa 시약, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $(NH_4)_2CO_3$ 는 Katayama 시약을 사용하였다. ^{241}Am 과 ^{152}Eu 동위원소는 미국의 IPL(Isotope Product Laboratories)사 제품, 그리고 ^{237}Np 동위원소는 영국의 AEA technology사 제품을 사용하였다.

2.2. 기기

추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기(dry air bath shaker, 국제과학, 모델; 36-sin-100)를 사용하였다. 방사성 동위원소 ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 핵종은 LSC(liquid scintillation analyzer; Packard model 2500TR/AB)로 분석하였다. 그리고 Eu, Nd

분석은 ICP(inductive coupled plasma emission spectroscopy; Jobinyvon model JY 38 plus)로, Fe는 AA(atomic absorption spectrometer; Varian model B470), IR 스펙트럼은 Beckman사 model IR-4200로 측정하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 추출

20ml 용량의 유리용기에 질산상태의 금속용액과 1M DEHPA/n-dodecane 추출용매를 실험 조건에 따라 1:1의 부피가 되도록 취한 후, 진탕기를 이용하여 충분한 평형이 이루어질 때까지 추출한 후 방치하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. 상 분리된 유기상과 수용상중 일정량을 취하여 액체섬광계수로 금속농도를 분석한다.

2.3.2. 역추출

1차 역추출은 ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 를 DEHPA/n-dodecane으로 추출하여 얻은 유기상 중 일정량과 1차 역추출제인 $(NH_4)_3DTPA$ 와 1.5M 젖산(lactic acid)의 혼합용액을 부피가 1:1이 되도록 20ml 유리용기에 취한 다음 진탕기로 진탕하여 역추출하였다. 2차 역추출은 1차 역추출실험에서 나오는 유기상 중 일정량과 2차 역추출제인 6M HNO_3 용액을 부피가 1:1이 되도록 20ml 유리용기에 취한 다음 진탕기로 충분히 진탕하여 역추출하였다. 3차 역추출은 2차 역추출실험에서 나오는 유기상 중 일정량과 3차 역추출제인 0.5M 옥살산용액을 부피가 1:1이 되도록 20ml 유리용기에 취한 다음 진탕기로 충분히 진탕하여 역추출하였다.

2.3.3. Np의 산화상태 분석

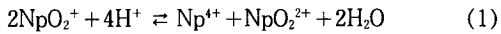
실험에 사용한 ^{237}Np 의 산화상태 분석은 Srinivasan 등 [7]이 사용한 다음과 같은 용매추출법으로 분석하였다. Np(IV)는 1M의 질산용액에서 0.5M의 2-thenoyltrifluoroacetone(TTA)에 의해 정량적으로 추출되며, Np(V) 및 Np(VI)는 이 조건에서는 추출이 되지 않는다. 그리고 Np(IV) 및 Np(VI)는 질산 압모늄으로 포화시킨 1M의 질산용액에서 MIBK에 의해 추출이 되며, Np(V)는 이 조건에서 추출이 되지 않는다는 성질을 이용하여 Np(IV), Np(V) 및 Np(VI)를 정량적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 추출

3. 1. 1. 질산농도 영향

Fig. 1은 추출제 1M DEHPA/n-dodecane으로 0. 1M HNO₃용액의 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np를 추출한 실험결과다. 질산농도가 증가함에 따라 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu의 추출율은 급격히 감소하였으나, ²³⁷Np는 ²⁴¹Am 및 ¹⁵²Eu와는 상이한 추출거동을 보여주고 있다. 질산농도가 0.5M 이하의 영역에서는 질산농도가 증가함에 따라 추출율이 감소하다가 0.5M~2M 영역에서는 추출율이 완만히 감소하며, 2M 이상의 질산농도에서는 다시 추출율이 급격히 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 질산농도가 2M 이상에서 ²³⁷Np의 추출율이 증가하는 현상은 Np(V)가 Np(IV) 또는 Np(VI)로 산화 또는 환원되는 식 (1)과 같은 불균등화 반응[8]에 의해 Np(V)는 질산농도가 증가할수록 추출제 DEHPA에 추출이 잘되는 Np(IV) 또는 Np(VI)로 전환되는 양이 증가하므로 전체의 추출율이



증가된 것으로 고찰된다. 그러나 Np(V)가 매우 낮

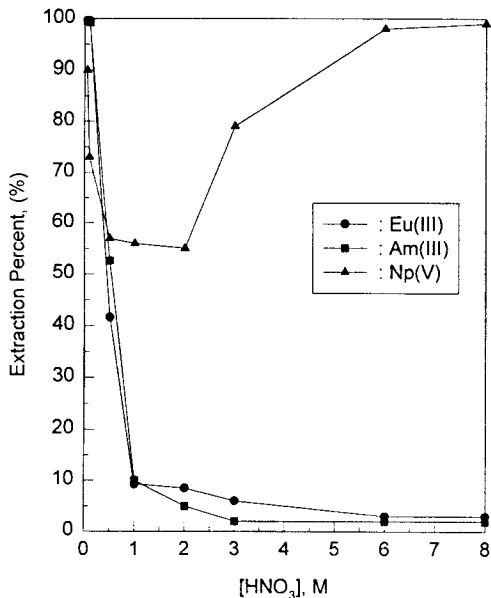
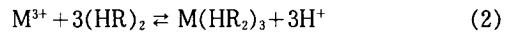


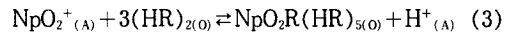
Fig. 1. Extraction of main elements in HLLW with 1M DEHPA/n-dodecane as a function of nitric acid.

은 질산농도(0.5M 이하)에서도 추출율이 증가되는 현상은 DEHPA 추출제가 갖고있는 일반적인 특성, 즉 질산농도가 1M 이하의 낮은 영역에서 질산농도가 감소에 따라 금속이온의 추출율이 증가하는 현상과 같은 경향에 의한 것으로 볼 수 있다[9]. 따라서 낮은 질산농도의 영역에서는 식 (1)과 같은 불균등화 반응에 의한 추출보다는 식 (2)와 같은 DEHPA 추출제에 의한 3가의 악티늄족 또는 란탄족 이온에 대한 추출 메커니즘에 의해 추출된다고 볼 수 있다.



여기서, HR은 DEHPA를 나타낸다.

따라서 Np의 추출식을 써 보면 다음 식 (3)과 같이 DEHPA 추출제와 Np(V)이 상호작용하여 추출된다고 유추할 수 있다.



여기서, 첨자 (A)와 (O)는 각각 수용상과 유기상을 나타낸다.

3. 1. 2. 환원제(H₂O₂) 영향

Fig. 2는 0.1M의 HNO₃와 1M의 DEHPA/n-dodecane의 조건에서 추출시간 및 H₂O₂의 농도변화

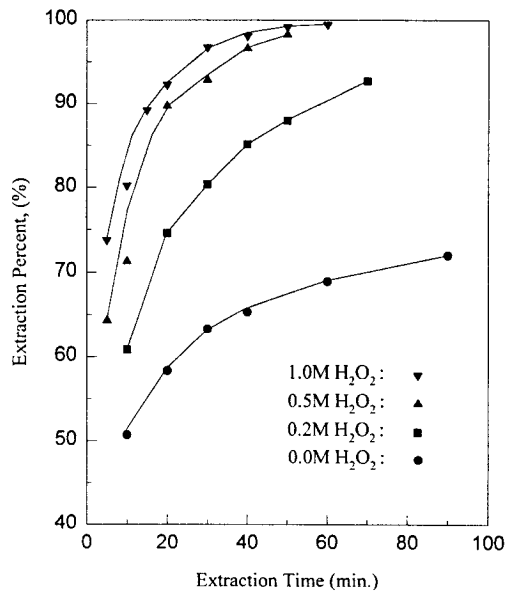


Fig. 2. Effect of H₂O₂ concentration on the extraction of Np with 1M DEHPA/n-dodecane.

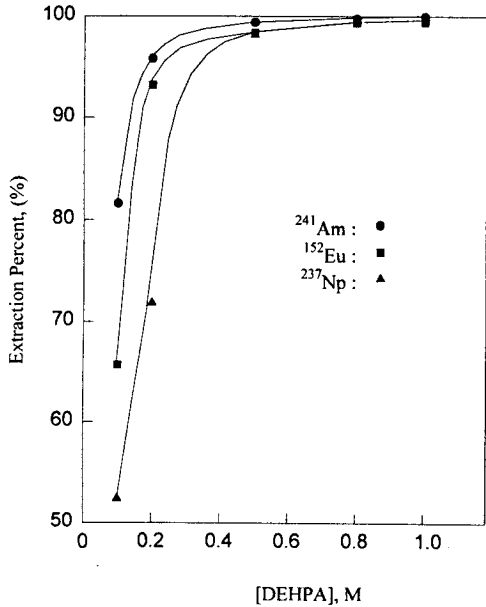
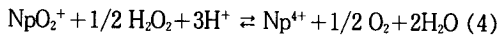


Fig. 3. Effect of DEHPA concentration on the extraction of ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu and ²³⁷Np at 0.1M HNO₃.

에 따르는 Np의 추출율의 영향을 나타낸 것이다. H₂O₂가 존재하지 않는 계에서는 분배계수 값이 2 미만으로 나타났으며, 추출시간과 추출율과의 관계에 대한 실험에서 추출시간이 60분 이상에서는 추출율이 약 70%로 일정한 결과를 보이므로, Np의 효과적인 분리에는 한계가 있음을 확인하였다. 그러나 H₂O₂가 첨가된 계에서는 추출율이 급격히 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 H₂O₂의 농도증가에 따라 초기 Np(V)에서 Np(IV)로 산화가 상태가 변화하는 환원 반응의 증가에 기인한다. 질산용액에서 H₂O₂에 의한 Np의 환원반응은 다음과 같이 표현된다.



그리고 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu의 추출에 대한 환원제 H₂O₂의 영향을 살펴보면 추출제 1M DEHPA/n-dodecane, 환원제 H₂O₂ 농도가 1M, 추출시간이 1시간 이상인 조건에서 수용상의 질산농도가 증가함에 따라 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu 핵종의 추출율이 급격히 감소하였으나, 질산농도가 0.1M 인 경우 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu 뿐만 아니라 ²³⁷Np도 모두 99.9%가 추출되었다.

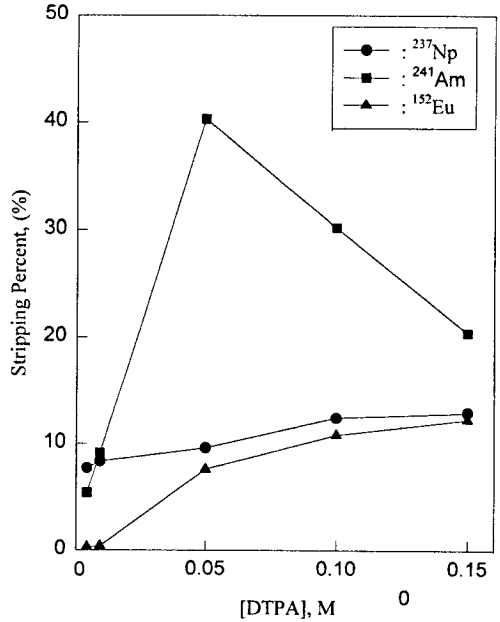


Fig. 4. Effect of DTPA concentration on the stripping of ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu and ²³⁷Np.

3. 1. 3. 추출제농도 영향

환원제인 H₂O₂ 농도가 1M인 조건에서 추출제 DEHPA 농도변화에 대한 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np 핵종의 추출율 변화는 Fig. 3과 같다. 실험결과를 보면 질산농도가 0.1M이고 추출제인 DEHPA의 농도가 0.8M 이상일때 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np 핵종 모두 99% 이상 추출되었다. 따라서 효율적인 운전을 위한 적정한 추출제 DEHPA농도는 1M로 판단되었다.

3. 1. 4. 금속농도 영향

DEHPA 추출제로 란탄족원소를 추출할 때 유기상에 crud가 생성되는데 본 실험에서는 사용한 금속이온의 농도가 흔적량(tracer) 농도이므로 제 1보[6]에서 발표한 결과와 같이 crud 생성을 방지할 수 있는 실험조건인 추출제와 금속농도의 비, 즉 [DEHPA]/[Metal]의 몰비가 9 이상인 조건을 충족시키는 영역에서 실험하여 crud는 생성되지 않았다.

3. 2. 1차 역추출

1차 역추출은 추출제 DEHPA/n-dodecane의 유기상으로 추출된 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np 핵종 중 역추출제인 DTPA/lactic acid를 이용하여 ²⁴¹Am 핵종만을

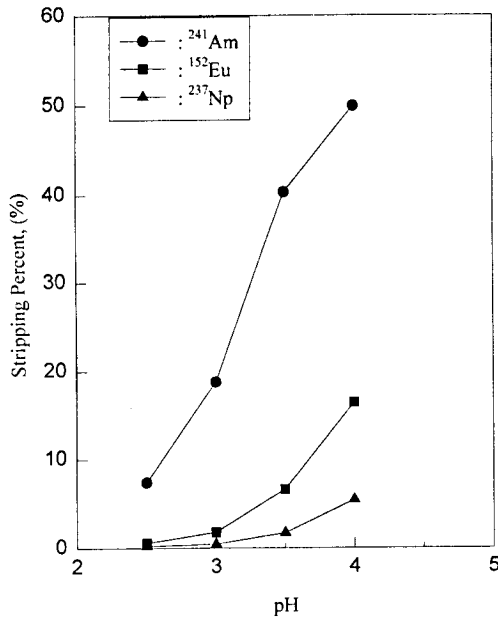


Fig. 5. pH effect of DTPA on the stripping of ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu and ²³⁷Np.

수용상으로 역추출하는 공정이다.

3. 2. 1. DTPA농도 영향

젖산농도가 1.5M인 조건에서 DTPA농도 변화에 대한 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np 역추출율에 대한 실험 결과는 Fig. 4와 같다. 제1보에서 논한 바와 같이 DTPA농도가 증가할수록 ²⁴¹Am의 역추출율은 증가하다가 DTPA농도가 0.05M일때 역추출율은 최대가 되고 DTPA농도가 0.05M 이상되면 역추출율은 감소하고 있다 [6]. 이와 같은 현상을 이론적으로 설명하기 위해서는 향후 추가실험이 필요하다고 판단된다. 그리고 DTPA 농도가 0.05M일때 ²³⁷Np와 ¹⁵²Eu의 역추출율은 각각 9.6%와 7.6% 이었다. 따라서 ²⁴¹Am 용액에 대한 정제과정이 필요하다는 것을 알 수 있다.

3. 2. 2. pH 영향

Fig. 5는 0.05M DTPA와 1.5M 젖산의 혼합 역추출 용액의 pH를 2.5~4.0으로 변화하였을때 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np의 역추출율을 나타낸 것이다. pH가 증가함에 따라서 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np의 역추출율이 증가하고 있으나, pH가 3.5 영역에서 ²⁴¹Am 역추출율이 40.3%로 높을 뿐만 아니라 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu 그리고 ²⁴¹Am

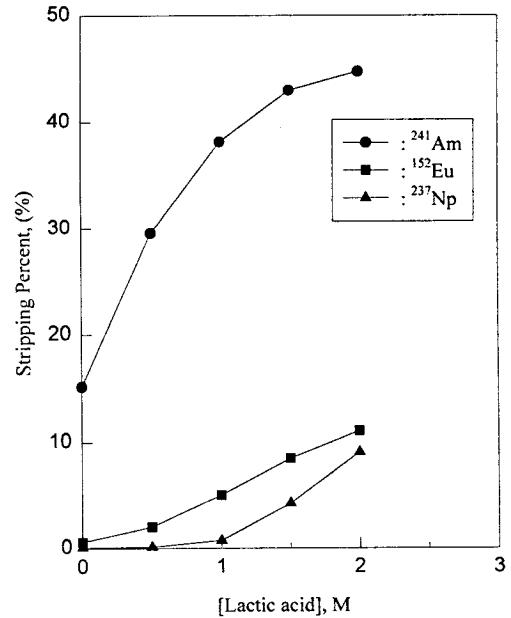


Fig. 6. Lactic acid concentration effect of DTPA on the stripping of ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu and ²³⁷Np.

과 ²³⁷Np의 상호분리도가 각각 9.6과 39로 크게 나타났으므로 ²⁴¹Am의 역추출용액의 최적 pH 조건으로 판단된다.

3. 2. 3. 젖산농도 영향

Fig. 6은 DTPA 농도를 0.05M로 고정시키고 젖산 농도를 변화하였을때 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np핵종의 역추출율을 나타낸 것이다. 젖산농도가 증가함에 따라서 ²⁴¹Am 및 ¹⁵²Eu 핵종의 역추출율은 증가하였으며 반면에 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu의 상호분리도는 점차 감소하고 있다. 따라서 ²⁴¹Am 핵종의 역추출율이 크고 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu 핵종의 상호분리계수가 큰 젖산농도는 1~1.5M이며, 젖산농도 1.5M 일때 ²⁴¹Am의 역추출율은 43%이고 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu의 상호분리도는 8이었다.

3. 3. 2차 역추출

1차 역추출과정에서 대부분의 ¹⁵²Eu 및 ²³⁷Np 핵종은 역추출되지 않고 유기상에 그대로 존재하므로 2차 역추출과정에서 HNO₃용액으로 ¹⁵²Eu 핵종을 분리한다. 2차 역추출제인 6M HNO₃ 용액을 사용하여 역추출한 결과 99% 이상의 ¹⁵²Eu가 역추출되었으며, 이때 ²³⁷Np의 역추출율은 Fig. 7에서 보는 바와 같이

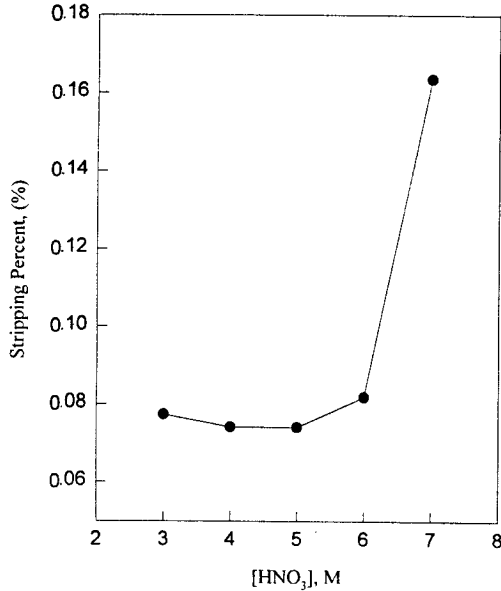


Fig. 7. Effect of HNO₃ concentration on the stripping of ²³⁷Np.

0.08% 미만 이었다.

3. 4. 3차 역추출

1차 및 2차 역추출과정에서 대부분의 ²³⁷Np가 역추출되지 않고 유기상에 그대로 존재하므로 3차 역추출과정에서 옥살산용액으로 역추출되었다[Fig. 8]. ²³⁷Np의 역추출제인 옥살산 용액의 최적농도는 0.5M로서, 이때 92%의 ²³⁷Np가 역추출되었다.

3. 5. Am-DTPA 착물의 분리

Am-DTPA 착물을 분리시키기 위해 DTPA와 착물을 형성하면서 역추출된 ²⁴¹Am 용액을 10M 질산 용액으로 pH를 1.5로 조절한 후 1M DEHPA/n-dodecane 추출제로 다시 추출한 결과 99% 이상 추출되었다. 그리고 유기상으로 추출된 ²⁴¹Am은 다시 6M HNO₃ 용액으로 역추출한 결과 99%이상의 ²⁴¹Am이 역추출되어 정량적으로 Am-DTPA 착물을 분리시킬 수 있었다.

3. 6. 용매재생

제 1보 [6]에서 사용한 모의폐액을 대상으로 용매 추출에 사용한 1M DEHPA/n-dodecane를 재사용하기 위하여 0.5M (NH₄)₂CO₃와 0.05M (CH₂OH)₂

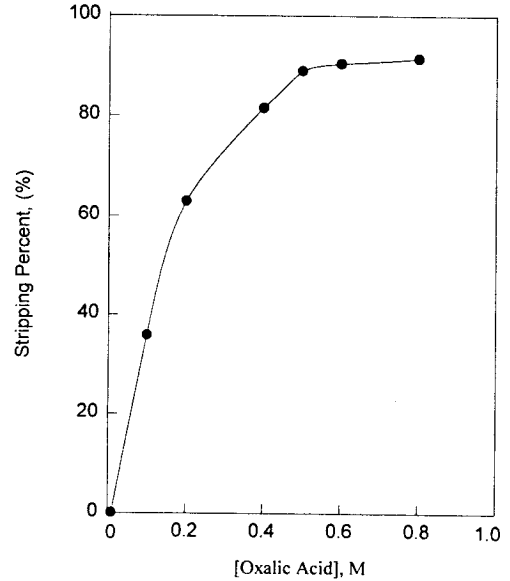


Fig. 8. Effect of oxalic acid concentration on the stripping of ²³⁷Np.

(CHOH)₄를 1:1 부피비로 혼합한 용액을 사용하여 추출용매를 세척한 결과 제 3상(third phase) 생성현상이 나타났으며[Fig. 9(a)], 이때 생성되는 제 3상은 이미 제 1보에서 논한 바 있는 DEHPA 추출제로 란탄족원소를 추출할 때 유기상에 생성되는 젤라틴모양의 제 3상(crud)[Fig. 9(b)]과는 다른 형태를 나타내었다. 본 실험에서 용매재생과정에서 발생하는 제 3상 생성현상을 해결하기 위하여 비방사성 Nd, Eu, Y와 방사성폐액 성분으로 용매재생시 문제가 되는 Fe의 추출에 사용한 재생용매에 대한 특성조사와 제 3상 생성방지 실험을 하였다.

3. 6. 1. 재생용매의 특성

첫째로 금속농도가 제 3상 생성에 미치는 영향에 대해 실험하였다. 금속성분이 없는 질산용액과 1M DEHPA/n-dodecane 추출제를 이용하여 앞에서 서술한 바와 같은 실험조건으로 추출, 제 1, 제 2 및 제 3 역추출 과정을 거친 후 얻은 DEHPA 추출용매에 대해 0.5M(NH₄)₂CO₃와 0.05M (CH₂OH)₂(CHOH)₄의 혼합용액으로 유기용매를 세척한 결과 용매재생과정에서 제 3상이 생성되지 않았다. 따라서 이와 같은 실험결과로부터 제 3상 생성에 있어서 금속이온이 매우 중요한 역할을 하고 있다는 사실이 밝혀졌다.

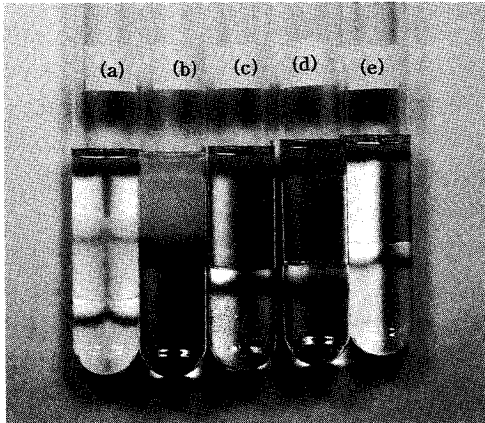


Fig. 9. Photography of the third phase formation and the regenerated solvent by using several modifiers. (a) The third phase formation, (b) The crud formation, (c) Removal of the third phase with TBP, (d) Removal of the third phase with alcohol, (e) Removal of the third phase with HNO_3 .

두번째로 추출용매 DEHPA/n-dodecane와 금속이온간의 착물특성을 조사하기 위하여 IR 스펙트럼을 측정하였다[Fig. 10]. 우선 순수한 시약의 1M DEHPA/n-dodecane[Fig. 10(a)], 그리고 추출에 사용한 Nd, Eu 및 Y 혼합용액을 0.1M HNO_3 에서 1M DEHPA/n-dodecane로 추출한 유기용매에 대한 IR 스펙트럼[Fig. 10(b)]을 측정하였다. Fig. 10(a)의 DEHPA/n-dodecane 용매에 대한 IR 스펙트럼을 보면 1030Cm^{-1} 에서 나타나는 [P-O]-C 흡수띠, 1230Cm^{-1} 에서 나타나는 P→O 신축띠가 보인다. 그밖에도 1690Cm^{-1} 의 OH 굽힘(bending)띠, 2350Cm^{-1} , 2680Cm^{-1} 에서 나타나는 OH 신축띠 등도 보이고 있다. 1M DEHPA/n-dodecane[Fig. 10(a)]와 Nd, Eu 및 Y 혼합용액을 0.1M HNO_3 에서 1M DEHPA/n-dodecane로 추출한 유기용매에 대한 IR 스펙트럼과 비교해 보면 순수한 DEHPA/n-dodecane의 1230Cm^{-1} 에서 나타나는 P→O 흡수띠가 Metal(III)을 추출한 DEHPA/n-dodecane의 스펙트럼에서는 더 낮은 frequency로 전이(shift)되고 있음을 알 수 있다. DEHPA에 의한 3가 금속이온의 추출은 DEHPA의 P→O와 금속이온과의 결합에 의한 것을 알 수 있다 [10]. 그리고 재생전의 용매에 대한 IR

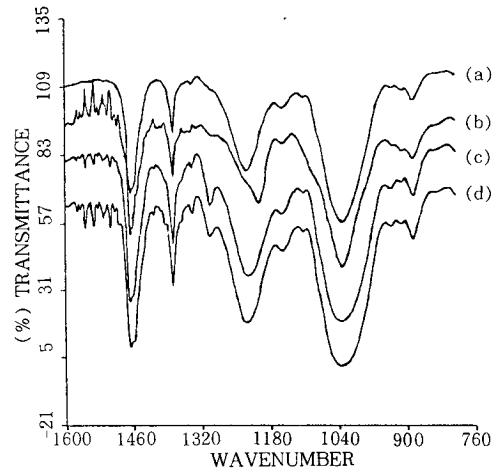


Fig. 10. Infrared spectra of DEHPA/n-dodecane. (a) 1M DEHPA/n-dodecane(fresh), (b) 1M DEHPA/n-dodecane after extraction of metal(III) ions, (c) 1M DEHPA/n-dodecane after stripping with DTPA and HNO_3 , (d) 1M DEHPA/n-dodecane after final solvent regeneration.

스펙트럼은 Fig. 10(c)과 같으며, 역추출에 의해 Nd, Eu의 란탄족원소들이 분리되어 1230Cm^{-1} 피이크의 전이정도가 작아진 것을 알 수 있다. 그리고 재생을 한 용매에 대한 IR 스펙트럼 Fig. 10(d)을 보면 Fig. 10(a)의 순수한 용매의 피이크와 같은 모양을 나타내므로 재생이 잘 되는 것을 알 수 있다. 따라서 DEHPA/n-dodecane 용매의 IR 스펙트럼에 나타나는 Metal-DEHPA의 결합특성을 보면 금속불순물의 함유 여부를 확인할 수 있으므로 추출용매의 오염여부 및 재생정도를 측정하는데 이용될 수 있을 것이다.

3. 6. 2. 제 3상 생성방지

일반적으로 제 3상 생성현상은 공급액의 물성, 사용 시약의 종류, 장치특성, 교반방법 등 다양한 원인에 의하여 생성되며, 제 3상 생성방지를 위한 일반화된 해결방법은 없다. 그러므로 제 3상 생성원인에 대한 여러 가지 사항에 대한 시행착오 방법으로 실험을 통해 해결하고 있으므로, 본 실험에서는 제 3상 생성을 방지할 수 있는 가능성이 있는 몇 가지 방법에 대해 실험하였다.

첫번째로 첨가제로 tributylphate (TBP)를 사용하여 용매를 재생한 결과 제 3상은 없어졌다[Fig. 9

(c). 이때 생성된 제 3상 제거에 필요한 TBP의 이론적인 양은 $[TBP] = (0.063 + 0.2[DEHPA]^2)$ 이므로, 1M DEHPA인 경우 필요한 TBP 농도는 약 0.07M 이지만 본 실험에서는 $[DEHPA]/[TBP] = 4$ 의 비율로 사용하면 제 3상이 제거되었다. 그러나 제 3상 생성방지를 위해 TBP와 같이 금속이온을 잘 추출할 수 있는 추출제 성분의 용매를 사용할 경우 TBP가 제 2의 추출제로 작용하여 상승효과(synergistic effect) 또는 억제효과(antagonistic effect)를 나타낼 수 있으므로, TBP를 사용하는 경우에는 특정원소를 분리 및 정제하고자 하는 본래의 연구목적에 적합한 지 여부를 면밀히 검토하여 사용하여야 한다고 판단된다 [11].

둘째로 알코올(long-chain aliphatic alcohol)류를 phase modifier로 첨가하는 해결방법에 대해 실험하였다. 실험한 알코올종류는 n-octyl alcohol과 2-ethyl hexanol이며, 이들 두 가지 알코올을 각각 첨가제로 사용하여 $[DEHPA]/[Alcohol] = 4$ 의 비율로 용매를 재생한 결과 제 3상이 없어졌으며 TBP를 사용한 경우보다 오히려 더 깨끗이 효과적으로 제 3상이 유기상과 수용상으로 상분리되었다 [Fig. 9(d)].

세번째로 재생할 용매를 증류수로 1~2회 세척하여 DEHPA/n-dodecane에 함유되어 있는 질산성분을 제거한 다음 진한 암모니아용액(25%)과 0.5M $(CH_2OH)_2(CHOH)_4$ 의 혼합용액으로 부피비 $[DEHPA]/[NH_4OH] = 10$ 의 비율로 용매를 재생한 후 0.5M $(NH_4)_2CO_3$ 와 0.05M $(CH_2OH)_2(CHOH)_4$ 의 혼합용액으로 부피비 $[DEHPA]/[(NH_4)_2CO_3] = 1$ 의 비율로 3회 DEHPA/n-dodecane 유기용매를 세척하면 유기상의 금속성분이 수용상으로 역추출되면서 제 3상이 생성되었다. 제 3상이 생성된 유기상을 6M HNO_3 로 $[DEHPA]/[HNO_3] = 1$ 의 비율로 DEHPA/n-dodecane 유기용매를 세척하면 제 3상이 없어지며 [Fig. 9(e)], 재생용매를 다시 추출실험에 사용하기 위해서 증류수와 0.1M HNO_3 로 연속하여 세척한다.

네번째로 제 3상 생성과정에서 금속이온이 결정적인 원인으로 작용하므로 DEHPA/n-dodecane에 추출되는 악티늄족 및 란타늄족원소 이외의 불순물성분의 금속이온의 추출을 억제할 수 있는 방법에 대해 실험하였다. 방사성폐액에 존재하는 Fe와 같은 금속이온은 악티늄족 및 란타늄족원소들의 추출단계에서 DEHPA/n-dodecane에 추출되면 대부분이 용매재생단계까지

쫓아 다니므로 Fe와 착물을 형성하여 추출속도와 역추출속도를 느리게 하는 성질을 가지고 있는 citric acid를 추출단계에서 사용한 결과 용매재생 공정의 유기용매에 Fe 함유량을 대폭 줄일 수 있었으며, 이때 사용한 유기용매를 0.5M $(NH_4)_2CO_3$ 와 0.05M $(CH_2OH)_2(CHOH)_4$ 의 혼합용액으로 재생한 결과 제 3상이 생성되지 않았다.

이상의 결과로부터 용매재생의 최적조건은 우선 추출단계에서 네번째 방법과 같이 재생대상 용매에 추출되어 있는 금속성분을 최대한 감소시킨 다음, 용매 재생은 세번째 방법과 같이 재생대상 용매에 대한 질산성분의 세척, 중화, 금속성분 제거 및 재생용매 산처리 과정으로 처리하면 제 3상 생성문제를 해결하면서 용매를 효율적으로 재생할 수 있었다.

4. 결 론

1. 추출공정에서 ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 핵종의 추출조건은 질산농도는 0.1M이고, 추출제 농도는 1M DEHPA/n-dodecane 일때, ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 핵종 모두 99.9% 이상 추출되었다.

2. ^{241}Am 핵종의 역추출을 위한 제 1 역추출공정에서 역추출제인 DTPA의 농도는 0.05M이고 역추출 보조제인 젯산의 농도는 1.5M 일때 역추출율이 가장 큰 결과를 얻었다. 그리고 0.05M DTPA와 1.5M 젯산 혼합용액의 pH가 3.5일때 ^{241}Am 의 역추출율은 82%이고 ^{241}Am 과 ^{152}Eu 핵종의 상호분리비는 9.2로서 가장 좋았다. 제 2 역추출공정에서 ^{152}Eu 핵종의 역추출조건은 역추출제인 질산용액의 최적농도는 6M로서 99%의 ^{152}Eu 가 역추출되었다. 제 3 역추출공정에서 ^{237}Np 핵종의 역추출조건은 역추출제인 옥살산 용액의 최적농도는 0.5M로서 92%의 ^{237}Np 가 역추출되었다.

3. ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 핵종을 추출제 DEHPA/n-dodecane를 사용하여 용매추출방법으로 상호분리하는 경우 상호분리하는 측면에서는 큰 문제가 없었으나 분리된 핵종 각각의 순도를 높일 수 있는 방법에 대한 연구가 계속 되어야 한다고 판단된다.

4. 용매재생과정은 DEHPA/n-dodecane 용매를 세척, 중화, 금속성분 제거 및 재생용매 산처리 과정의 순으로 처리하면 제 3상 생성문제를 해결하면서 효율적으로 용매를 재생할 수 있었다.

참고문헌

1. J. H. Yoo et al, "Development of long-lived radionuclide partitioning technology", KAERI/RR-1332/94(1994).
2. J. H. Yoo et al, "Development of long-lived radionuclide partitioning technology", KAERI/RR-1467/95(1995).
3. ICRP, "Limits for intake of radionuclides by workers" ICRP Publication, Part I (1978), Part II (1980), Part III (1981).
4. R. J. Serne and J. F. Reiyea, "The status of radionuclide sorption-desorption studies performed by the WRIT program" PNL-3997 (1982).
5. T. Kimura, Y. Kobayashi, and T. Akatsu, *Radiochimica Acta*, **39**, 79(1986).
6. E. H. Lee, H. B. Yang, J. K. Lim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, *공업화학*, **6**, 529(1995).
7. N. Srinivasan, et al., "Process Chemistry of Np", Part II, BARC-736(1974).
8. H. Escure, D. Gourrise, and J. Lucas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1871(1971).
9. I. Svantesson., et. al., Distribution ratios and empirical equations for the extraction of elements in PUREX high-level waste solution(II): HDEPH, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1037(1980)
10. T. Sato, "The extraction of uranium(VI) from nitric acid solution by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 109 (1963)
11. Z. J. Kolarik and E. P. Horwithz, "The use of TBP as a diluent modifier", ed. W. W. Schulz, J. D. Navratil, K. P. Bender and L. L. Burger, Vol. III, CRC press, Inc., Boca Raton, Florida (1990).
12. J. O. Liljenzin, J. Rydberg, and G. Skarnemark, *Sep. Sci. and Tech.*, **15**, 799(1980).