

## Zr을 함유한 di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid에 의한 Am과 Eu의 상호분리(Ⅲ)

양한범 · 이일희 · 임재관 · 김종구 · 김정석 · 유재형

한국원자력연구소

(1997년 9월 8일 접수, 1997년 11월 3일 채택)

### Mutual Separation of Am and Eu by Solvent Extraction with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid Containing Zirconium (Ⅲ)

Han-Beom Yang, Eil-Hee Lee, Jae-Gwan Lim, Jong-Gu Kim, Jung-Suk Kim, and Jae-Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

(Received September 8, 1997, Accepted November 3, 1997)

**요약** : 방사성 폐액에 존재하는 악티늄족과 란단족의 대표원소로 Am과 Eu를 각각 선정하여 Zr을 함유한 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid 추출제를 사용하여 회분식으로 이들 원소의 상호분리에 대한 분리특성을 고찰하였다. 0.5 M HNO<sub>3</sub>에서 Zr을 함유한 1M DEHPA/n-dodecane (Zr 농도: 8.7 g/l)에 의한 Am 및 Eu의 추출율은 각각 92.3%와 99.1%이었으며, 추출제 1M DEHPA/n-dodecane에 함유된 Zr 농도에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 상승효과를 보였다. 그리고 pH가 3.0으로 조정된 0.05 M DTPA와 1 M lactic acid의 혼합용액에 의한 제 1단계 역추출에서는 유기상으로 추출된 Am과 Eu의 38.1% 및 3%가 각각 역추출되었으며, 이때 Am과 Eu의 분배계수로부터 구한 상호 분리 계수는 14.2였다. 또한 6 M HNO<sub>3</sub> 용액에 의한 제2단계 역추출에서는 제1단계 역추출에서 역추출되지 않고 유기상에 남아 있는 Eu의 94.4%가 역추출되었다.

**Abstract** : This study was carried out to elucidate the chemical characteristics of mutual separation for Am and Eu, which were selected as a stand-in for minor actinide and rare earth elements, by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid containing zirconium at batch system. As results, 92.3% of Am and 99.1% of Eu were coextracted with 1 M DEHPA/n-dodecane containing zirconium (Zr concentration = 8.7 g/l) at 0.5 M HNO<sub>3</sub> in the extraction step. The extraction yields of Am and Eu were proportionally increased with the concentration of Zr in Zr salt of 1 M DEHPA/n-dodecane having the synergistic effect. In the 1st stripping step for the selective separation of Am, 38.1% of Am and 3% of Eu were stripped with the mixed solution of 0.05 M DTPA and 1 M lactic acid adjusted pH of 3.0. At that time, the separation factor calculated from the distribution coefficients of Am and Eu was 14.2. In the 2nd Stripping step to remove the Eu remained the organic phase after the 1st stripping step, 94.4% of Eu was stripped into aqueous phase with 6 M HNO<sub>3</sub>.

#### 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 중금속으로서 인간에 유해할 뿐만 아니라, 특히 MA의 경우는 대부분 장기간 방사선을 방출하는 반감기가 긴 원소들이므로 인간의 생존 영역인 자연 생태계와 상당기간 격리시키는 것이 바람직하다. 현재의 대표적인 관리 방법으로 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 방법 보다는 HLLW에 함유되어 있는 반감기가 긴 장수명 핵종인 초우라늄원소(TRU), <sup>99</sup>Tc 및 <sup>129</sup>I 군, 고방사성 및 붕괴열 핵종인 <sup>137</sup>Cs 및 <sup>90</sup>Sr, 또 백금족 원소 등과 같이 화학적 성질이 유사한 몇 개의 그룹으로 분리해내는 균분리기술과 균분리로부터 얻은 장수명 핵종을 액체금속로, 전용 TRU 연소로, 또는 가속기/미입계로 복합시스템 등을 이용한 소멸처리 기술에 대한 연구가

미국, 일본, 프랑스 등 원자력 선진국을 중심으로 진행되고 있다.

현재 연구 중인 균분리 기술은 이온교환법, 침전법, 용매추출법, 용융염전해법 등 여러가지 방법이 제시되고 있으나, 용매추출법에 대한 연구가 많이 수행되고 있으며 추출제로는 아마이드 계열과 유기인산 계열 추출제가 사용되고 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 균분리 연구를 수행한 바 있다[1~5].

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

이와 같은 문제점을 개선하기 위한 추출제로서 금속이온이 함유된 유기인산 추출제가 최근에 주목받고 있다. 1968년에 Weaver[6]가 유기인산 추출제에 다가 원소인 Zr, Hf이 존재할 때 알카리 토금속원소, 3가의 MA와 RE 원소에 대한 분배계수가 증가하는 현상에 대한 실험결과를 발표이후 최근에는 균분리의 용매추출 공정에 대한 적용 가능성이 검토되고 있다[7~13]. 일반적으로 용매추출 공정에서 원소들 간의 상호영향은 한 원소가 다른 원소의 추출을 억제하거나 또는 상승시키는 효과를 나타낸다. Am, Eu를 추출할 경우 Zr을 함유한 유기인산 추출제에 대한 Am, Eu 추출율이 순수한 유기인산 추출제보다 더 크게 나타나므로 Zr 또는 Hf을 함유한 유기인산 추출제의 화합물이 유기인산 추출제보다 추출력이 강한 추출제로 작용한다고 볼 수 있으며, 특히 Zr이 함유된 유기인산 추출제는 질산용액에 존재하는 알카리 토금속원소, MA 및 RE 원소에 대해 가장 선택적인 추출제로 잘 알려져 있으며, 또한 추출장치내에서의 유체역학적 특성, 내방사선 및 질산에 대한 높은 화학적 안전성을 유지하는 것으로 고찰되고 있다.

본 연구에서는 고농도 질산의 HLLW에 함유되어 있는 MA 및 RE의 대표원소로 Am과 Eu를 각각 선정하여 DEHPA 사용할 때 문제가 되고 있는 질산농도가 낮을수록 Am과 Eu의 추출이 잘되는 단점을 극복하기 위하여 지금까지 연구해온 DEHPA에 황산매질의 Zr을 추출하여 만든 Zr염 DEHPA (Zr-DEHPA로 표기)를 사용하여 Am과 Eu의 상호분리를 위한 공추출 및 선택적 역추출에 대한 분리특성을 규명하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

DEHPA와 n-dodecane은 Merck 제품, zirconium sulphate와 DTPA(di-ethylene triamine pentaacetic acid)는 Aldrich 제품, 그리고 질산 및 젖산(lactic acid)는 Showa 시약, CMPO는 ELF Atomic North America 시약을 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 동위원소  $^{241}\text{Am}$ 과  $^{152}\text{Eu}$ 는 미국의 IPL(Isotope

Product Laboratories)사 제품,  $^{237}\text{Np}$ 는 영국의 AEA technology Co. 제품을 사용하였다.

### 2.2. 기기 및 분석

추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기(dry air bath shaker, 국제과학, 모델; 36-sin-100)를 사용하였다. Zr, Fe, Y, Mo 및 Nd의 농도분석은 유도쌍결합 플라즈마 분광기(Jobin-yvon model JY 38 plus), Cs 및 Sr의 농도분석은 원자흡광분석기(Varian model B470)로, IR 스펙트럼은 적외선분광기(Beckman model IR-4200), 라만 스펙트럼은 라만분광기(Spex, model 1403), 용액의 pH는 pH 측정기(Orion model 940)로 각각 측정하였다. 방사성 동위원소  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  및  $^{237}\text{Np}$ 의 함량은 액체섬광계수기(Packard model 2500TR/AB)로 분석하였다.

### 2.3. Zr-DEHPA 제조

1 M의 DEHPA/n-dodecan 용매와 0.167 M Zr-1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액을 제조 한 다음, 이들 두 용액의 부피비가 1:1이 되도록 분액깔대기에 취한 후 진탕기에서 진탕하여 Zr이 유기상으로 추출되어 평형이 이루어질 때까지 추출한 다음 방치하여 유기상과 수용상을 각각 분리한다. 분리된 유기상을 0.5 M의 질산용액으로 2회 연속 세척한 다음, 상분리 여과지(watman, IPS)로 잔유 수분을 여과하여 제거한 후 이를 추출제(Zr-DEHPA)로 사용하였다. 그리고 Zr-DEHPA 내의 Zr 함량은 Zr을 추출한 1 M의 황산용액과 0.5 M의 질산 세척용액 내의 Zr 농도를 분석하여 역계산하였다. Zr-1 M DEHPA/n-dodecane에 대한 구조분석으로 IR 및 Raman 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 본 실험에서 사용하는 질산, DTPA 용액, 역추출제 및 용매재생제에 대한 Zr-DEHPA의 안정성 시험은 황산매질에서 합성한 Zr-1 M DEHPA/n-dodecane를 사용하여 추출제인 Zr-DEHPA를 실제 실험과 동일한 조건에서 실험한 후 Zr-DEHPA의 분해생성물인 Zr 농도를 측정하여 화학적 안정성을 시험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Zr-DEHPA의 특성

Zr-DEHPA 제조시 사용한 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  및 0.5 M  $\text{HNO}_3$  수용상 내의 Zr 농도를 분석하여, DEHPA에 추출된 Zr 농도를 계산한 결과  $[\text{Zr}]:[\text{DEHPA}] = 1:7.8$ 일 때, Zr 농도가 0.1458 M ( $\text{Zr} = 13.3 \text{ g/l}$ )이 함유된 Zr-1 M DEHPA/n-dodecane이 만들어졌다. Fig. 1 및 Table 1은 Zr-DEHPA 용매를 적외선분광기 및 라만 분광기로 분석한 결과로서, 우선 적외선 스펙트럼을 보면 DEHPA/n-dodecane의  $1230 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 P→O 흡수띠가 Zr을 추출한 DEHPA/n-dodecane의 스펙트럼에서는 더 낮은 주파수로 전이(shift)가 되어 DEHPA/n-dodecane의 P→O와 Zr이 결합되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과는  $20^\circ\text{C}$ 에서 1 M DEHPA로 1 M 황산용액의 0.167 M Zirconium sulphate를 추출한 유기상의 IR 스펙트럼은  $1230 \text{ cm}^{-1}$ 에서 P→O 신축결합, 2680과  $2350 \text{ cm}^{-1}$ 에서 이량체(dimer)의 수소결합에 의한 OH 굽힘결합,  $1030 \text{ cm}^{-1}$ 에서 [P-O]-C 신축결합, 그리고  $1200 \sim 1175 \text{ cm}^{-1}$ 에서 킬레이트된 DEHPA 이량체 음이온의 P→O...Zr 결합이 나타나는 Sato[14]의 결과와 DEHPA의 몇가지

Table 1. I.R. and Raman Spectra Data for DEHPA and Metal Salts of DEHPA

1	2	3	4	5 [15]	6	7 [15]	8 [15]
DEHPA (raman)	Zr-DEHPA (raman)	Zr-DEHPA (raman)	Eu,Zr-DEHPA (raman)	$[\text{ZrO}_{0.5}(\text{NO}_3)(\text{DEHPA})_2]_n$ (I. R)	Zr-DEHPA (I. R)	DEHPA (I. R)	assignments
				710		720	P-O stretching
				780	780	780	
842	845	840	845				CH <sub>3</sub> wagging
869	869	870	869	895		885	
891	892	891	892				
962(vw)	963	956	960				
		1029	1032	1060	1050	1040	P-O stretching (anti sym.)
1035		1063	1062	1090			
1063	1063	1063	1079				
1089	1080	1080		1120	1100	1115	C-O stretching
		1100					
1133	1131		1132				
1161	1151	1130	1150		1150		
		1159		1230	1250	1225	
				1270			C-C-C anti sym. stretching
1302	1298	1275	1284				
		1302	1302	1386	1377	1385	O-H deformation
1439		1437	1439				
1445	1442	1445	1449	1462	1460	1470	CH <sub>3</sub> sym. deformation
1450		1452		1553		1680	O-H deformation
						2750	
2730	2730	2730	2730	2877	2872	2870	
2854	2857	2854	2854				
2875	2876	2876	2875			2890	
2894	2902		2897				
2936	2936	2934	2937	2934	2924		O-H deformation methyl, methylate
2863	2960	2962	2960			2960	C-H stretching

1. DEHPA : Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid
2. Zr-DEHPA : Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid containing of zirconium
3. Zr-DEHPA : crud type of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid containing of zirconium
4. Eu, Zr-DEHPA : Eu extracted with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid containing of zirconium
5.  $[\text{ZrO}_{0.5}(\text{NO}_3)(\text{DEHPA})_2]_n$  : D.F. Peppard and J. R. Ferraro, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 275, (1959) [9]

착물에 대한 Peppard[15]의 I.R. 스펙트럼과 유사하다. 따라서 I.R. 스펙트럼을 근거로 하여 Zr의 DEHPA에 의한 추출도 양이온교환에 의한 P→O...Zr 결합으로 확인되었다.

### 3.2. Zr-DEHPA 안정성

#### 3.2.1. 질산영향

Zr-DEHPA의 질산에 대한 안정성을 고찰하기 위하여, Zr(농도: 8.7 g/l)-1 M DEHPA/n-dodecane의 용매추출제를 0.1 M, 0.5 M, 1 M 및 1.5 M HNO<sub>3</sub>와 1:1의 부피비로 혼합하여 진탕한 후 수용상에 잔존하는 Zr 농도를 측정된 결과 모두 0.01 ppm

미만이였다. 그러므로 Zr-1 M DEHPA/n-dodecane 추출제가 질산농도 2 M 이하에서는 매우 안정한 결합을 유지하고 있음을 알 수 있다.

#### 3.2.2. 치환반응 영향

Zr-DEHPA 추출제의 Zr은 공존하는 Sc와 같은 금속이온과 치환반응에 의해 Zr 대신에 Sc으로 치환될 수 있는 것으로 알려져 있다 [12]. 본 실험에서는 고준위 방사성폐액의 주성분으로서 Sc와 동족원소인 Y이 Zr과 치환반응이 일어날 가능성이 있다고 판단되어 Zr과 Y의 치환반응 여부를 조사하였다. 황산

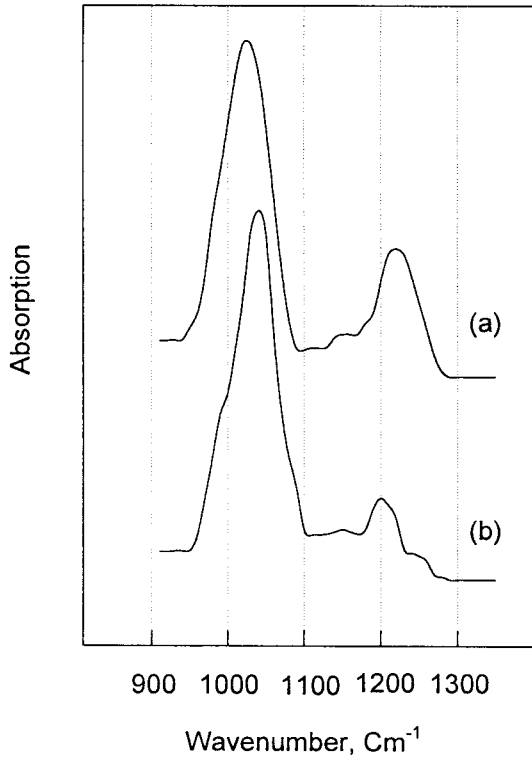


Fig. 1. Infrared spectra of 1M DEHPA/dodecane (a) and Zr-1 M DEHPA/dodecane (b).

Table 2. Variation of Zr and Y Concentration in the Aqueous Phase after Extraction by Zr-1M DEHPA/n-dodecane

	Volume ratio (Org. : Aq.)	Temp.	[HNO <sub>3</sub> ]	Zr (μg/ml)	Y (μg/ml)
Feed solution				13,300	1,015
Exp # 1	1 : 1	25°C	0.5M	0.12	0.14
Exp # 2	1 : 2	"	"	0.05	2.6
Exp # 3	1 : 3	"	"	0.04	4.9
Exp # 4	1 : 4	"	"	0.03	8.9
Exp # 5	1 : 5	"	"	0.04	13.0

용액에서 합성한 Zr(13.3g/l)-1M DEHPA 추출제로 0.5M HNO<sub>3</sub>의 0.0114M의 Y를 추출하여 치환반응실험을 하였으며 실험조건, 추출 후 수용상의 Zr 및 Y 농도 분석 결과는 Table 2와 같다.

Table 2의 실험결과를 보면 Zr과 Y의 치환반응후 수용상의 Zr 농도는 0.1ppm 이하이므로 Zr과 Y의 치환반응은 일어나지 않는다고 판단된다. 그리고 Zr-1M DEHPA에 대한 Y의 농도비를 증가시킬 경우에도 수용상의 Zr 농도는 일정하고 Y의 농도는 약간 증가하였으나, 이와 같은 실험결과는 Zr과 Y의 치환반응 때문이 아니라 추출되지 않고 남아있는 Y의 농도가 증가된 결과로 보인다. 그러므로 DEHPA와 결합한 Zr이 0.5M HNO<sub>3</sub>에서 Y에 대해 안정한 결합을 유지하는 것을 알 수 있다.

Table 3. The Degradation of Zr Salt in the Zr-1M DEHPA/n-dodecane with pH of Stripping Solution of 0.05M DTPA and 1 M Lactic Acid (initial Zr concentration ; 13,300 μg/ml)

	1	2	3	4	5	6
pH	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
Zr(μg/ml)	768	852	943	1,249	1,535	1,790
Degradation(%)	5.8	6.4	7.1	9.4	11.5	13.5

3.2.3. Am 역추출제 영향

Zr-1 M DEHPA/n-dodecane으로 질산매질에서 공추출된 Am과 Eu를 상호분리하기 위해서 DTPA와 젖산의 혼합용액으로 Am만을 선택적으로 수용상으로 역추출한다. 젖산농도가 1M이고 혼합용액의 pH가 3, 온도 25°C인 조건에서 DTPA의 농도변화에 대한 Zr-1M DEHPA/n-dodecane의 안정성은 DTPA 농도가 증가(최고 0.15 M)하는 경우에도 Zr-1 M DEHPA/n-dodecane 내 Zr염이 분해되어 수용상으로 역추출되는 Zr 농도변화는 거의 없었다. 그러나 젖산농도와 pH의 변화에 대해서는 비록 본 연구에서 원인 규명이 이루어지지는 않았으나 젖산농도와 pH가 증가될 수록 Zr-1 M DEHPA/n-dodecane 내 Zr염이 분해되어 수용상으로 역추출되는 관계로 Zr 양이 증가하였다. Table 3은 Zr(13.3g/l)-1M DEHPA/n-dodecane에 대하여 0.05M DTPA와 1M 젖산의 혼합용액의 pH를 진한 암모니아수로 3.0~4.0까지 변화시킬 때 약 5.8%~13.5%의 Zr이 분해되었다.

3.2.4. 용매재생제 영향

용매추출에 사용하고 발생된 Zr(농도:13.3g/l)-1M DEHPA/n-dodecane의 재생하기 위해 0.05M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 1M (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(CHOH)<sub>2</sub>를 1:1 부피비로 1회 세척한 결과 86.47%의 Zr이 수용상으로 역추출되었다. 따라서 사용한 용매를 재순환하여 사용하기 전에 DEHPA 추출제 농도 및 Zr 농도를 재조정(make up)하는 과정이 필요하다.

3.3. Am과 Eu의 상호분리

3.3.1. Am, Eu 추출

3.3.1.1. Zr 농도 영향

추출제 Zr-DEHPA로 0.5M 질산매질의 Am과 Eu의 추출할 때 Zr-DEHPA에 함유되어 있는 Zr 농도의 영향은 Fig. 2와 같다. Zr 농도가 8.7g/l까지는 Zr 농도에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하다가 Zr 농도가 8.7g/l 이상되면 오히려 Am과 Eu의 추출율이 감소하였다. 0.5M HNO<sub>3</sub>에서 Zr염 (Zr 농도:8.7g/l) 1M DEHPA/n-dodecane에 의한 Am 및 Eu 추출율은 각각 92.3%와 99.1% 이었으며, 추출제 1M DEHPA/n-dodecane에 함유된 Zr 농도에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 상승효과(synergistic effect)를 나타내었다. DEHPA(HA)에 존재하는 Zr 농도가 증가할수록 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 현상은 Am, Eu가 Zr-DEHPA와 혼합 금속착물이 형성되어 친유기성이 증대하는데 기인하는 것으로 보인다. 그리고 금속원소에 대해서는 Eu보다는 Am의 증가 폭이 크게 나타

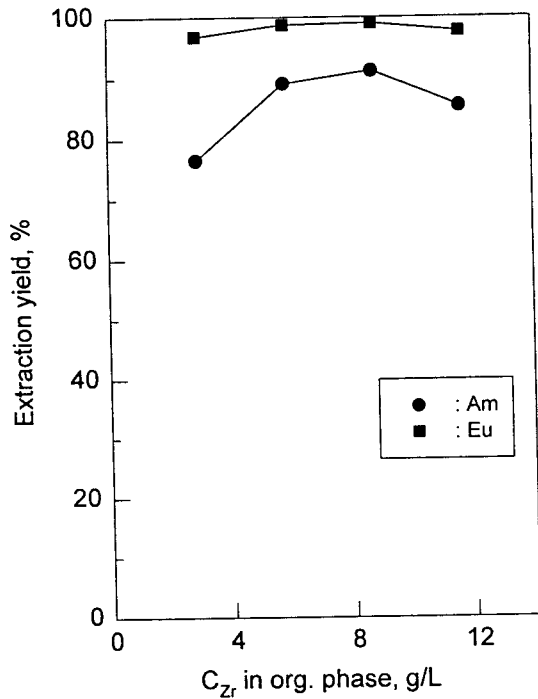
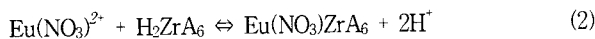
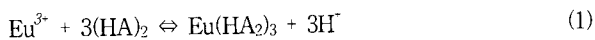


Fig. 2. Extraction yields of Am and Eu with Zr Concentration in the organic phase at 0.5M HNO<sub>3</sub> and 1M DEHPA.

났다. DEHPA(HA)에 존재하는 Zr 농도가 증가할수록 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 현상은 다음과 같은 반응식으로부터 Am, Eu와 DEHPA의 착물(식 (1))보다 Am, Eu와 Zr-DEHPA의 혼합 금속착물(식 (2))의 친유기성(organophilic property)이 증가하는데 기인하는 것으로 보인다.



그리고 금속원소에 대해서는 Eu보다는 Am 추출율의 증가 폭이 크게 나타났다. 그러나 Zr 농도가 8.7 g/l 이상 되면 Am과 Eu의 추출율이 감소하는 현상(antagonistic effect)은 Am과 Eu의 추출 메커니즘의 차이에 의한 것으로 보인다. 첫째로 Zr 농도가 작은 경우에는 Zr 함유 DEHPA에 의한 Am과 Eu의 추출이 반응식 (2)와 같이 Zr:A = 1:6인 H<sub>2</sub>ZrA<sub>6</sub>에 의해 추출되는 메커니즘에 의한다고 보고 있다. 둘째로 Zr 농도가 큰 경우에는 두가지 원인이 제시되고 있는데 Zr 함유 DEHPA의 추출 메커니즘이 Zr:A = 1:4인 ZrA<sub>4</sub>과 Am, Eu이 용매화(solvation)되어 추출되는 메커니즘이 제시되고 있는데 이 경우에 ZrA<sub>4</sub>의 A<sup>-</sup>는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 치환되어 ZrA<sub>4</sub>의 농도가 감소되므로 Am과 Eu의 추출율이 감소한다고 추론되는 원인과 유기상의 Zr 농도가 높아지면 중합구조가 형성되는 것이 Am, Eu 추출감소 원인이 된다고 보고 있다[12].

3.3.1.2. 질산농도 영향

군분리 공정에서 많이 사용되고 있는 추출제 DEHPA, Zr-

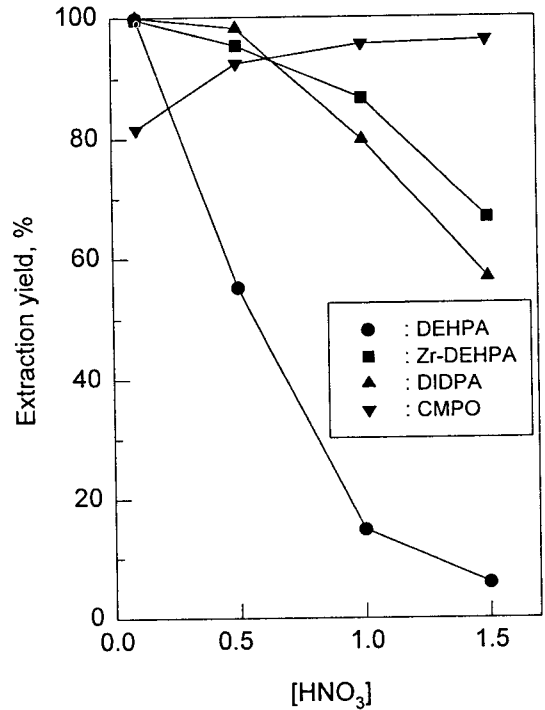


Fig. 3. Extraction yields of Am with nitric acid concentration in several extractants.

DEHPA, DIDPA 및 CMPO에 대해서 질산농도에 대한 Am의 추출율 변화를 Fig. 3과 같다. 1M DEHPA, Zr-1M DEHPA 및 DIDPA는 모두 질산농도가 증가함에 따라 Am의 추출율은 감소하였으나, CMPO는 질산농도가 증가할수록 추출율이 증가하였다. 이와 같은 현상은 DEHPA, Zr-DEHPA 및 DIDPA는 산성추출제이므로 질산농도가 증가할수록 추출율이 감소하지만 CMPO는 중성추출제로서 질산농도의 영향을 받지 않기 때문이다. 그러나 CMPO 경우 질산농도에 따라서 Am의 추출율이 증가한 것은 HNO<sub>3</sub>의 농도변화가 중성추출제인 CMPO에 미치는 영향은 없으나 HNO<sub>3</sub>의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 염색제로 작용하여 추출이 잘 되도록 하였기 때문이다. 그리고 본 연구의 관심대상 추출제인 1M Zr-DEHPA와 1M DEHPA의 관계를 좀 더 자세히 분석하여 보면 1M DEHPA의 경우 질산농도 0.1M 이상에서부터 Am의 추출율이 급격히 감소하고 있는 반면에 Zr-1M DEHPA의 경우는 1M 질산농도에서도 1M DEHPA에 비해 높은 추출율을 보이고 있다. Zr-DEHPA의 경우 질산농도에 대한 Am 및 Eu 추출율의 변화는 Zr-DEHPA의 H<sup>+</sup>와 대상 금속이온(Am, Eu)이 반응식 (2)와 같이 치환되어 일어나기 때문이다. 0.5~1M HNO<sub>3</sub>에서 1M DEHPA 추출제에 대한 Am 추출율이 1M Zr-DEHPA 추출제의 Am 추출율이 상당히 높게 나타났다. 따라서 DEHPA 대신에 Zr-DEHPA를 사용할 경우에 1M DEHPA로 추출제로 Am을 추출하기 위해서 0.1M HNO<sub>3</sub>의 낮은 농도까지 탈질해야 하는 부담을 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 Zr-DEHPA의 질산농도 변화에 따른 각 원소의 추출율은 Table 4와 같다.

Table 4. Extraction Yields of Several Elements by Zr-1M DEHPA/n-dodecane as a Function of Nitric Acid Concentration

Element	[HNO <sub>3</sub> ]			
	0.1M	0.5M	1.0M	1.5M
Am	99.6	95.4	86.6	66.6
Np	63.5	65.2	66.6	62.4
Eu	100	98.9	96.7	89.4
Cs	0	0	0	0
Sr	80.7	0	0	0
Fe	80.1	29.4	23.3	24.0
Zr	99.9	99.9	99.8	99.4
Mo	99.9	99.9	99.9	99.8
Pd	13.1	3.1	3.8	8.8
Nd	99.4	93.1	84.4	53.9

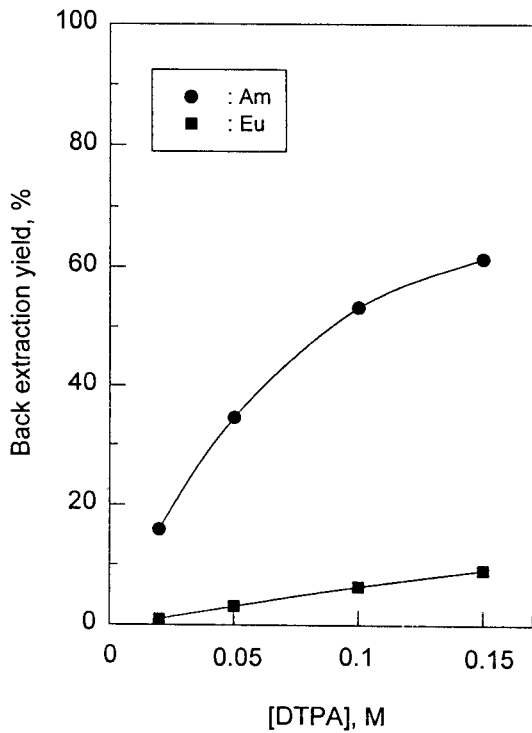


Fig. 4. Effect of DTPA concentration on the back extraction yields of Am and Eu.

3.3.2. Am 역추출(제1단계)

Zr-1M DEHPA/n-dodecane의 유기상으로 추출된 Am과 Eu를 역추출제인 DTPA 및 젖산 혼합 용액으로 Am만을 선택적으로 역추출하기 위한 조건을 규명하였다.

3.3.2.1. DTPA 농도 영향

Fig. 4는 1M 젖산, pH = 3.0, 25°C에서 DTPA농도 변화에 대한 Am의 역추출율을 나타낸 것으로 DTPA농도가 증가할수록 Am과 Eu의 역추출율은 증가하였으나 이들의 상호 분리계수는 역추출율과는 반대로 감소하였다. DTPA농도가 0.05M일때

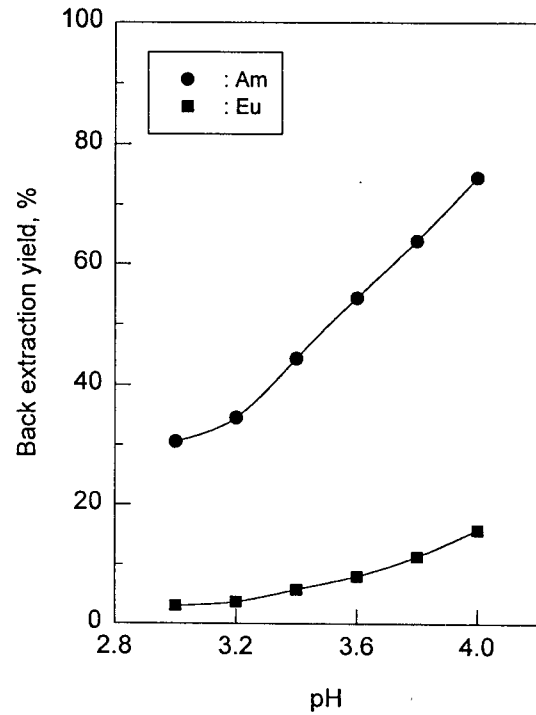


Fig. 5. Effect of pH of the mixed solution of 0.05M DTPA and 1.5M lactic acid on the back extraction yields for Am and Eu.

Am, Eu의 역추출율은 각각 34.6%와 3.1%이고, 이때 Am과 Eu의 분배계수로부터 구한 Am과 Eu의 상호 분리계수는 30.1이었다.

3.3.2.2. pH 영향

Fig. 5는 DTPA 농도를 0.05 M로 고정시킨 조건에서 pH를 3.0~4.0으로 변화하였을 때 Am과 Eu의 역추출율을 나타낸 것이다. Fig. 5를 보면 pH가 증가함에 따라서 Am 및 Eu의 역추출율이 증가하였다. pH 3.0에서 Am과 Eu의 역추출율은 각각 30.6%와 3%였으며, 이때 Am과 Eu의 분배계수로부터 구한 Am과 Eu의 상호 분리계수는 14.2였다.

3.3.2.3. 젖산농도 영향

Fig. 6은 DTPA 농도를 0.05 M로 고정시키고 젖산 농도를 변화하였을때 Am 및 Eu의 역추출율을 나타낸 것이다. 젖산 농도가 증가함에 따라서 Am 및 Eu의 역추출율은 증가하다가 젖산 농도가 1M일 때 역추출율이 최대로 나타났으며, 이때 Am과 Eu의 역추출율은 각각 38.1%와 3.8%이고 Am과 Eu의 분배계수로부터 구한 분리계수는 15.3이었다.

3.3.2.4. 온도영향

pH가 3인 0.05 M DTPA와 1M 젖산 혼합 역추출 용액으로 25°C, 35°C 및 45°C에서 Am의 역추출율을 도시하면 Fig. 7과 같다. DEHPA와 DIDPA는 모두 온도에 비례하여 역추출율이 증가되지만 Zr-DEHPA의 경우는 온도의 영향을 거의 받지 않았다. 따라서 Zr-DEHPA의 경우 Am의 역추출시 온도를 증가시키지 않고 실온에서 조업이 가능하다.

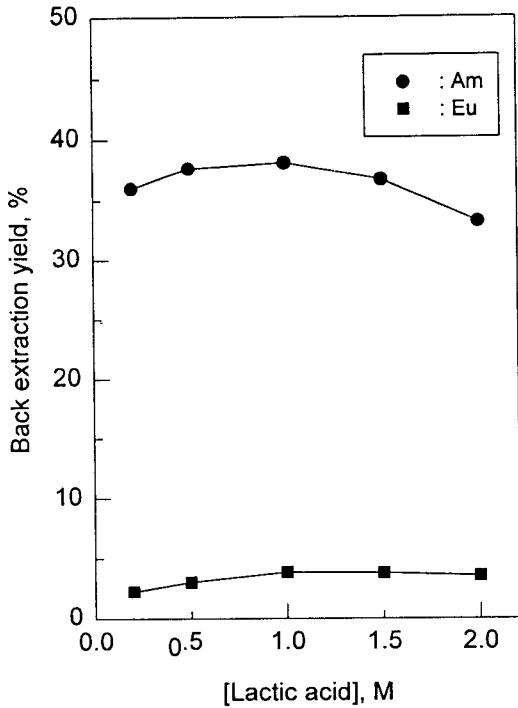


Fig. 6. Effect of lactic acid concentration on the back extraction yields for Am and Eu.

### 3.3.3. Eu 역추출(제2단계)

0.05 M DTPA와 1 M 젖산 혼합용액에 의한 제1단계 Am 역추출 과정에서 역추출되지 않고 유기상에 남아있는 Eu 역추출제로 6 M HNO<sub>3</sub> 용액을 선정하여[8] 회분식으로 1회 역추출한 결과 94.4%가 역추출되었다. 이와같은 결과는 99%가 역추출된 DEHPA 추출제의 실험결과[1]보다는 다소 감소되었으나 그 경향에 있어서는 큰 차이가 없었다.

## 4. 결 론

1) [Zr]:[DEHPA] = 1:7.8일때 Zr 농도가 13.3 g/l 인 Zr-1 M DEHPA/n-dodecane가 만들어졌다. Zr-DEHPA의 적외선 스펙트럼을 보면 DEHPA/n-dodecane의 1230 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 P→O 흡수띠가 Zr을 추출한 DEHPA/n-dodecane의 스펙트럼에서는 더 낮은 주파수로 전이(shift)가 되어 DEHPA/n-dodecane의 P→O와 Zr이 결합되어 있음을 알 수 있다.

2) 제조된 Zr-DEHPA는 0.1 M~1 M 질산용액에서 매우 안정하였으며 Zr과 Y의 치환반응에 의한 영향이 없었다. 그러나 DTPA와 용매재생시약에 대해서는 불안정한 실험결과를 나타냈다.

3) 1 M DEHPA에 함유된 Zr 농도가 8.7 g/l까지는 Zr 농도에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 상승효과를 보였으며 Eu 보다 Am의 상승효과가 크게 나타났다.

4) DEHPA 추출제에 비하여 Zr-DEHPA 추출제가 0.5 M~1 M 질산에서도 Am과 Eu은 높은 추출율을 나타내었다.

5) 제1단계 Am 역추출 조건은 0.05M DTPA, 1 M 젖산, pH = 3, 온도 25°C가 적합하였으며 이때 Am과 Eu의 역추출율은

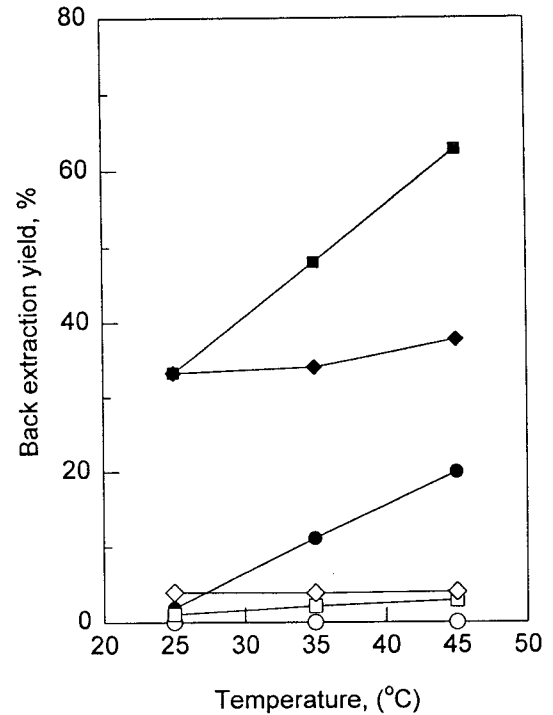


Fig. 7. Effect of temperature of the mixed solution of 0.05M DTPA and 1M lactic acid at pH=3.0 on the back extraction yields for Am and Eu in various extractants(filled symbol : Am, void symbol : Eu).

■ : 1 M DEHPA ◆ : 1 M Zr-DEHPA ● : 1 M DIDPA

각각 30.6%와 3%, Am과 Eu의 상호 분리계수는 14.2였다.

6) 제2단계 Eu 역추출에서 6 M 질산용액으로 역추출한 결과 94.4% Eu가 역추출되었다.

## 참 고 문 헌

- H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo and H. S. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 153(1996).
- E. H. Lee, H. B. Yang, K. W. Kim, J. G. Lim, and J. H. Yoo, *J. Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 39(1997).
- J. H. Yoo et al., "균분리공정 기술개발" KAERI/RR-1632/95(1995).
- E. H. Lee, H. B. Yang, J. K. Lim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 529(1995).
- H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo and H. S. Park, 한국 원자력학회 '96 춘계 학술발표회 논문집, Vol(III), 559(1996).
- B. Weaver, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2233(1968).
- B. Weaver and R. R. Shoun, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1909(1971).
- Galaktionov S. V., Muhih 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. T. Sato and T. Nakamura, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1081(1971).
  15. D. F. Peppard and J. R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 275(1959).