

Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid 추출제에 의한 Am(III), Eu(III) 및 Np(IV)의 상호분리 연구

양한범, 임재관, 이일희, 유재형, 박현수

한국원자력연구소

요 약

^{152}Eu , ^{241}Am 및 ^{237}Np 를 선정하여 추출제 di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA)로 이들 세가지 핵종의 상호 분리공정에 대해 연구하였다. 추출공정에서 질산농도는 0.1M이고 추출제 DEHPA/n-dodecane 농도가 1M 일때, ^{152}Eu 및 ^{241}Am , ^{237}Np 핵종 모두 99.9% 이상 추출되었다. ^{241}Am 핵종의 역추출을 위한 제 1 역추출공정에서 역추출제인 0.05M di-ethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA)와 1.5M 젖산 (lactic acid) 혼합용액의 pH가 3.6 일때 ^{152}Eu 과 ^{241}Am 의 상호분리비와 역추출율이 가장 좋았다. ^{152}Eu 의 역추출을 위한 제 2 역추출단계에서 역추출제인 질산용액의 최적농도는 6M이며, 이때 ^{152}Eu 은 99%가 역추출되었다. ^{237}Np 핵종의 역추출을 위한 제 3 역추출공정에서 역추출제는 0.5M 옥살산이며, 이때 ^{237}Np 은 92%가 역추출되었다.

1. 서론

핵연료주기 (nuclear fuel cycle)의 핵연료 처리공정에서 발생하는 고준위 방사성 폐기물 (high-level radioactive waste: HLW)에는 악티늄족원소, 란타넘족원소, 핵분열생성물 및 부식생성물 등이 포함되어 있다. 현재 고준위 방사성 액체폐기물의 처분방식은 방사성 폐기물을 유리화 (vitrification) 시켜 지하 암반층에 영구처분하는 방법이 있다. 그러나 고준위 방사성 액체폐기물에는 반감기가 긴 핵종과 짧은 핵종 그리고 종래에 폐기물로만 간주되었던 유용한 방사성핵종들이 함유되어 있으므로 고준위 방사성 액체폐기물을 유리화시켜 처분하기 전에 반감기가 긴 핵종과 짧은 핵종, 그리고 재활용이 가능한 백금족에 속하는 유용한 방사성핵종 등으로 핵종 특성에 따라서 군 분리(group separation)을 통해 몇개의 군(group)으로 상호분리한다. 여기서 분리된 반감기가 긴 방사성핵종 군은 가속기나 원자로를 이용하여 안정핵종 또는 반감기가 짧은 핵종으로 변환시켜 소멸처리(transmutation) 시키고 그리고 백금족의 유용한 방사성핵종은 재활용한다. 그리고 나머지 반감기도 짧고 이용가치가 적은 핵종들은 영구처분하게 된다. 이와같은 군분리 및 소멸처리공정을 이용하면 고준위 방사성 액체폐기물의 관리기간을 대폭 단축시킬 수 있는 획기적인 방사성 폐기물 처분방안으로 제시되고 있다. 따라서 현재 군분리 및 소멸처리에 대한 연구가 원자력 선진국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다 [1 - 5].

소멸처리에 앞서 고준위 방사성 액체폐기물의 군분리방법에는 용매추출법, 이온교환법, 침전법

등이 있으며 많이 이용되는 방법은 용매추출법이다. 본 연구에서는 현재까지 개발된 균분리 공정중 reversed-TALSPEAK 공정을 바탕으로한 용매추출법에 의한 ^{152}Eu ^{241}Am 및 ^{237}Np 핵종의 상호분리에 대한 최적조건을 구하기 위한 실험을 하였다.

2. 실험

2.1 시약

추출제인 DEHPA와 H_2O_2 는 Merck 제품, 역추출제인 DTPA는 Aldrich 제품, n-dodecane은 Fluka 제품 그리고 HNO_3 는 Junsei 제품, 젖산은 showa 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 동위원소 분석은 액체섬광계수기 (liquid scintillation analyzer; Packard 모델 2500TR/AB)로 분석하였다. 그리고 란탄족원소 농도 분석은 유도쌍결합 플라즈마 분광기(Jobinyvon model JY 38 plus)로 하였다.

2.3 실험방법

(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 이루어질때까지 추출한 후 방치하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. 상 분리된 유기상과 수용상중 일정량을 취하여 액체섬광계수기로 금속농도를 분석한다.

(2) 역추출

1차 역추출은 ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 을 DEHPA/n-dodecane으로 추출하여 얻은 유기상중 일정량과 1차 역추출제인 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 와 1.5M 젖산(lactic acid)의 혼합용액을 부피가 1:1이 되도록 20ml 유리용기에 취한 다음 진탕기로 진탕하여 역추출하였다. 2차 역추출은 1차 역추출실험에서 나오는 유기상중 일정량과 2차 역추출제인 6M HNO_3 용액을 부피가 1:1이 되도록 20ml 유리용기에 취한 다음 진탕기로 충분히 진탕하여 역추출하였다. 3차 역추출은 2차 역추출실험에서 나오는 유기상중 일정량과 3차 역추출제인 0.5M 옥살산용액을 부피가 1:1이 되도록 20ml 유리용기에 취한 다음 진탕기로 충분히 진탕하여 역추출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출

(1) 질산농도 영향

추출제농도는 1.0M DEHPA/n-dodecane이고 환원제인 H_2O_2 농도가 1M인 조건에서 수용상의 질산농도가 증가함에 따라 ^{152}Eu ^{241}Am 및 ^{237}Np 핵종의 추출율이 급격히 감소하였으며, 질산농도가 0.1M 일때 99.9%의 ^{152}Eu ^{241}Am 및 ^{237}Np 이 추출되었다. 이와같은 실험결과는 추출제인

DEHPA의 특성으로 설명될 수 있다. 본 실험에서 사용한 추출제 DEHPA는 산성추출제로서 유기 용매에서 이량체(dimer)로 존재하며 금속이온과의 추출시 추출제의 수소이온과 금속이온이 교환되면서 금속이온과 양이온의 형태로 추출된다. 따라서 본 실험결과는 추출제 DEHPA가 수용상의 산농도가 낮을수록 추출이 잘 되는 특성과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다 [3].

(2) 추출제농도 영향

추출제 DEHPA 농도변화에 대한 ^{152}Eu ^{241}Am 및 ^{237}Np 핵종의 추출을 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 질산농도가 0.1M이고 환원제인 H_2O_2 농도가 1M인 조건에서 추출제인 DEHPA의 농도가 0.8M 이상일때 ^{152}Eu ^{241}Am 및 ^{237}Np 핵종 모두 99% 이상 추출되었다.

(3) 금속농도 영향

Fig. 2는 추출제인 DEHPA와 란탄족원소인 Nd의 농도에 대해 [DEHPA]/[Nd]의 몰비를 나타낸 것으로 수용상 Nd 농도가 0.109M (유기상의 Nd 농도는 0.092M) 이상에서 crud가 생성되었으며 이때의 [DEHPA]/[Nd]의 몰비는 약 9 였다. 이와같이 crud가 생성되는 현상은 추출제 DEHPA가 추출능력 이상의 란탄족원소를 추출하게 되면 수소결합으로 인한 분자량이 1,500~2,500 되는 거대한 분자인 중합체(polymerization)를 형성하기 때문이라는 연구보고가 있다 [7].

DEHPA 추출제로 란탄족원소를 추출할 때 유기상에 crud가 생성되는 현상은 일반적으로 공급액의 물성, 시약 선택, 장치특성, 액적크기 및 교반방법 등 다양한 원인이 있으며 crud 생성방지를 위한 일반화된 해결방법은 없다. 그러므로 추출제와 금속농도의 비율 조절, 알코올 종류(long-chain aliphatic alcohol)를 제 3상 형성방지제 (third phase modifier)로 첨가하는 방법, 또는 tri-butyl phosphate와 같은 제 2 추출제를 사용하는 방법 등 각각의 추출제에 대한 실험을 통한 시행착오법에 의해서 해결되고 있다. 이상의 결과로부터 [DEHPA] : [Metal]의 몰비가 항상 9 이하가 되도록 실험하므로써 crud 생성을 방지할 수 있다.

3. 2 1차 역추출

1차 역추출은 추출제 DEHPA/n-dodecane의 유기상으로 추출된 ^{152}Eu ^{241}Am 및 ^{237}Np 핵종중 역추출제인 DTPA/lactic acid를 이용하여 ^{241}Am 핵종만을 수용상으로 역추출하는 공정이다. 1차 역추출제로는 DTPA, ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)등이 사용되고 있으나 란탄족원소와 악티늄족원소의 상호분리 측면에서 역추출제에 카르복실기 수가 많을수록 분리계수(separation factor)가 더 크게 나타나므로 DTPA가 제일 적합한 착화제로 판단되어 본 연구에서는 DTPA를 ^{241}Am 핵종의 역추출제로 선정하였다. DAPA의 형태는 Na_5DTPA , $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 가 있으나 전자의 경우 Na 염이 1차 역추출제 폐기물처리 과정에서 암모니아 형태인 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 보다 어려움이 많기 때문에 본 실험에서는 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 으로 실험하였다, 또한 역추출제 DTPA의 용해도를 증가시키고 수용상의 pH 유지를 위한 완충역활을 하면서 란탄족 원소와 악티늄족 원소의 상호분리를 증가시켜 줄 수 있는 보조제(modifier)가 필요한데 본 실험에서는 젖산을 사용하였다.

(1) DTPA농도 영향

DTPA를 H_5Y 로 나타낼 때 3가 악티늄족원소 (M^{3+})와의 역추출 메카니즘 다음과 같이 1:1 몰비 반응으로 MY^{-2} 이 주 반응생성물로 존재한다고 보고 있다 [6].

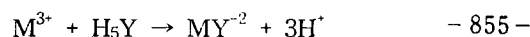


Fig. 3은 1.5M 젖산에서 DTPA농도 변화에 대한 ^{241}Am 의 역추출율을 나타낸 것이다. 실험결과를 보면 DTPA농도가 증가할수록 ^{241}Am 의 역추출율은 증가하다가 DTPA농도가 0.05M일때 역추출율은 최대가 되고 DTPA농도가 0.05M 이상되면 역추출율은 감소하고 있다. DTPA농도가 0.05M에서 변곡점을 이루는 현상에 대해서는 아직 원인을 규명하지 못하였다. 그러나 DTPA농도가 같은 경우 pH가 증가함에 따라 ^{241}Am 의 역추출율이 증가되고 있음을 알 수 있다.

(2) pH 영향

Fig. 4는 DTPA 농도를 0.05M로 고정시킨 조건에서 pH를 2.5 ~ 4.0으로 변화하였을때 ^{241}Am 과 ^{152}Eu 의 역추출율을 나타낸 것이고, Fig. 5는 역추출시간과 DTPA의 pH 영향에 대한 ^{237}Np 의 역추출율을 나타낸 것이다. pH 증가에 따라서 ^{241}Am , ^{152}Eu 및 ^{237}Np 의 역추출율이 증가하고 있다. pH가 3.5 ~ 3.6 영역을 보면 ^{241}Am 역추출율이 40.3%로 높을 뿐만아니라 ^{241}Am 과 ^{152}Eu 의 상호분리계수도 9.6으로 큰 반면에 ^{237}Np 의 역추출율은 낮으므로 최적 pH 조건으로 판단된다.

(3) 젖산농도 영향

Fig. 6은 DTPA 농도를 0.05M로 고정시키고 젖산농도를 변화하였을때 ^{152}Eu 과 ^{241}Am 핵종의 역추출율을 나타낸 것이다. 젖산농도가 증가함에 따라서 ^{152}Eu 및 ^{241}Am 핵종의 역추출율은 증가하였으며 반면에 ^{241}Am 과 ^{152}Eu 의 상호 분리계수는 점차 감소하고 있다. 따라서 ^{241}Am 핵종의 역추출율이 크고 ^{241}Am 과 ^{152}Eu 핵종의 상호분리계수가 크게 나타난 젖산농도는 1.5 M로 나타났다. 그리고 이때 ^{241}Am 의 역추출율은 43% 이고 ^{241}Am 과 ^{152}Eu 의 상호 분리계수는 8이었다.

(4) Am - DTPA 착물의 분리

DTPA와 착물을 형성하면서 역추출된 ^{241}Am 이 함유되어 있는 수용액은 10M 질산용액으로 pH를 1.5로 조절한 후 다시 1M DEHPA/n-dodecane 추출제로 추출한 결과 추출율은 99%이상 추출되었다. 그리고 유기상으로 추출된 ^{241}Am 은 다시 6M HNO_3 용액으로 역추출하여 질산상태의 ^{241}Am 으로 회수하였으며 이때 회수율은 99%이상 되었다.

3. 3 2차 역추출

1차 역추출과정에서 대부분의 ^{152}Eu 및 ^{237}Np 핵종은 역추출되지 않고 유기상에 그대로 존재하므로 2차 역추출과정에서 2차 역추출제인 HNO_3 으로 ^{152}Eu 핵종을 분리한다. 2차 역추출제인 6M HNO_3 용액을 사용하여 역추출한 결과 99% 이상의 ^{152}Eu 이 역추출되었다.

3. 4 3차 역추출

1차 및 2차 역추출과정에서 대부분의 ^{237}Np 핵종은 역추출되지 않고 유기상에 그대로 존재하므로 3차 역추출과정에서 3차 역추출제인 옥살산용액으로 역추출한다. ^{237}Np 핵종의 역추출조건은 역추출제인 옥살산 용액의 최적농도는 0.5M로서 92%의 ^{237}Np 이 역추출되었다.

4. 결 론

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

2. ^{241}Am 핵종의 역추출을 위한 제 1 역추출공정에서 역추출제인 DTPA의 농도는 0.05M이고 역추출 보조제인 젓산의 농도는 1.5M 일때 역추출율이 가장 큰 결과를 얻었다. 그리고 0.05M DTPA와 1.5M 젓산 혼합용액의 pH가 3.6 일때 ^{241}Am 의 역추출율은 82%이고 ^{241}Am 과 ^{152}Eu 핵종의 상호분리비는 9.2로서 가장 좋았다.
3. 제 2 역추출공정에서 ^{152}Eu 핵종의 역추출조건은 역추출제인 질산용액의 최적농도는 6M로서 99%의 ^{152}Eu 가 역추출되었다.
4. 제 3 역추출공정에서 ^{237}Np 핵종의 역추출조건은 역추출제인 옥살산 용액의 최적농도는 0.5M로서 92%의 ^{237}Np 이 역추출되었다.
5. ^{152}Eu , ^{241}Am 및 ^{237}Np 핵종을 추출제 DEHPA/n-dodecane를 사용하여 용매추출방법으로 상호 분리하는 경우 상호분리하는 측면에서는 큰 문제가 없었으나 분리된 핵종 각각의 순도를 높일 수 있는 방법에 대한 연구가 계속 되어야 한다고 판단된다.

참고문헌

1. B.Weaver., "A new method of separating americium and curium from the lanthanides by extraction from an aqueous solutions of an aminopolyacetic acid complex with a monoacidic organophosphate or phosphonate" *ORNL-3559* (1964)
2. J. O .Liljenzin., et. al., "The CTH process for HLLW treatment" *Radiochimica Acta* 35, 155 (1984)
3. I. Svantesson., et. al., Distribution ratios and emperical equations for the extraction of elements in PUREX high-level waste solution(II): HDEPH, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1037, (1980)
4. Cornelius Keller, "The chemistry of the transuranium elements" Kernchemie in Einzeldarstellungen Vol. 3, Verlag Chemie GmbH (1971)
5. R.D.Baybarz., "Dissociation constants of the transplutonium element chelates of DTPA and the application of DTPA chelates to solvent extraction separations of transplutonium elements from the lanthanide elements", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1831, (1965)
6. B.Weaver., and R.R.Shoun., "Comparison of some monoacidic organophosphous esters as lanthanide-actinide extractors and separators" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1909, (1971)
7. D. F. Peppard, et. al., "Possible hydrogen bonding in certain interactions of organic phosphorus compounds" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 31, (1957)

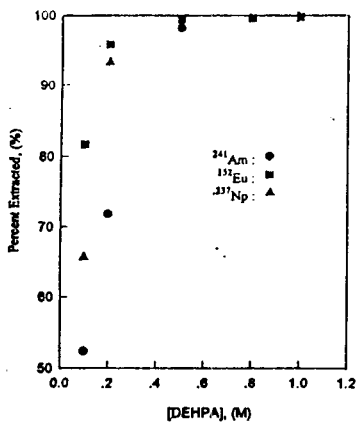


Fig. 1. Effect of DEHPA/n-dodecane concentration on the extraction of ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu and ²³⁷Np

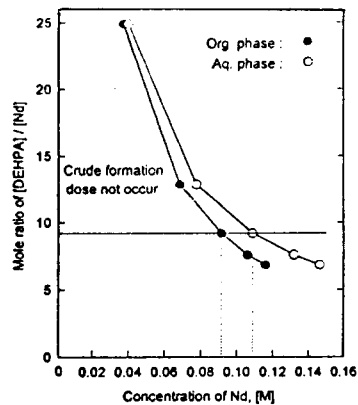


Fig. 2. Variation of mole ratio of [DEHPA] / [Nd] with Nd concentration

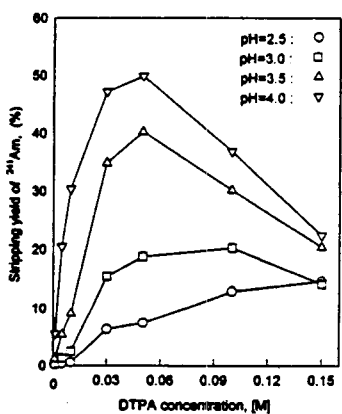


Fig. 3. Effect of DTPA concentration on the stripping yield of ²⁴¹Am with change of pH at O/A=1

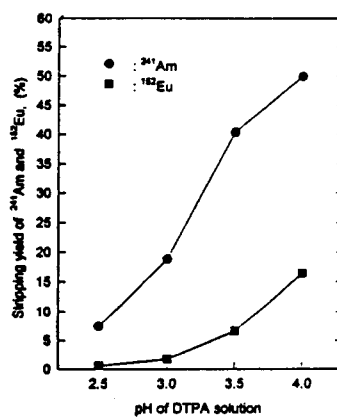


Fig. 4. Effect of pH of DTPA on the stripping yields of ²⁴¹Am and ¹⁵²Eu at 0.05M DTPA/1.5M lactic acid

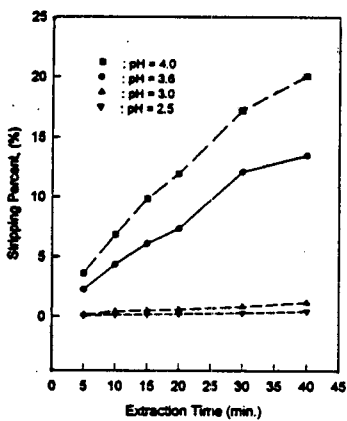


Fig. 5. Effect of shaking time on the stripping of Np with DTPA

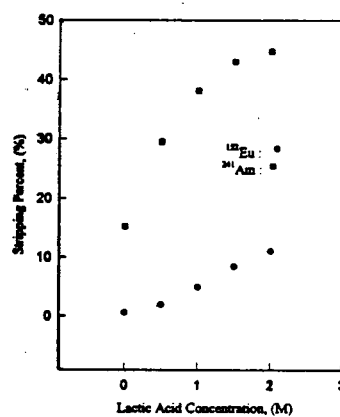


Fig. 6. Lactic Acid Concentration Effect in the Stripping of ¹⁵²Eu and ²⁴¹Am with DTPA from the 1M DEHPA