

## 유기인산 추출제 CMPO에 의한 Am(III) 추출특성 연구

양한범, 임재관, 이일희, 유재형, 박현수

한국원자력연구소

### 요 약

다작용기 유기인산 추출제인 octyl(phenyl)-N, N-diisobutyl carbamoylmethylphosphine oxide(CMPO)의 Am(III)에 대한 추출특성을 조사하였다. 0.2 M CMPO - 1.4M TBP/n-dodecane 추출제, 추출온도 30 °C, 수용액의 질산농도 2 M인 조건에서 Am(III)은 95.8%가 추출되었다. CMPO 추출제에 첨가되는 TBP 농도가 0.5 M 까지는 Am(III)의 추출율이 감소시키는 영향을 나타냈으나, 0.5 M 이상인 영역에서는 Am(III) 추출율에 미치는 영향이 작게 나타났다. 그리고 Am(III) 추출에 미치는 옥살산농도의 영향은 옥살산농도가 증가할수록 Am(III)의 추출율이 감소하였으며 추출온도가 높을수록 Am(III) 추출율이 감소하는 실험결과를 얻었다. CMPO 추출제는 제 3상을 매우 잘 형성하여 특징을 나타냈으며 이를 방지할 수 있는 조건을 규명하였다.

### 1. 서론

고준위 방사성폐기물에 함유되어 있는 다양한 핵종중에서도 악티늄족 핵종들은 자체적인 독성 뿐만 아니라 장기간 방사선을 방출하여 인간과 자연환경에 미치는 해독이 클뿐만 아니라 핵물리적인 방법으로 핵변환이 가능한 핵종들이다. 이들 다양한 핵종들을 핵종특성에 따라서 군 분리(group separation)를 통해 몇개의 군(group)으로 상호분리한 다음, 그중에서 반감기가 긴 방사성 핵종 군은 가속기나 원자로를 이용하여 안정핵종 또는 반감기가 짧은 핵종으로 변환시켜 소멸처리(transmutation)시켜 방사성폐기물의 처분 안전성을 향상시키고 환경에 미치는 영향을 최소화하려는 연구가 원자력선진국을 중심으로 진행되고 있다.

현재 개발되고 있는 이들 핵종의 군분리, 정제는 용매추출기술이 많이 이용되고 있으며 이때 사용되는 추출제는 TBP (tri-n-butyl phosphate), HDEHP (di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)와 같은 단일작용기를 가진 추출제가 많이 사용되고 있다. 그리고 소멸처리를 위한 군분리공정은 공정에 대한 연구뿐만 아니라 새로운 추출제에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이러한 새로운 추출제 개발에 대한 연구중에서도 작용기가 2 또는 3을 가진 다작용기 유기인산 추출제도 200여종 이상 합성되어 이들 추출제의 금속원소 추출특성에 대한 연구가 계속되고 있다. 이와같이 많은 다작용기 유기인산 추출제중에서도 군분리공정에 응용 가능성이 가장 큰 추출제로 CMPO

(octyl(phenyl)-N, N-diisobutyl carbamoylmethylphosphine oxide)<sup>1-4)</sup>를 들 수 있다. CMPO 추출제는 3가, 4가 및 6가의 악티나이드원소를 잘 추출하는 성질을 가지고 있으며 다양한 화학적상태와 질산농도로 존재하는 처리대상 방사성폐기물로부터 별도의 전처리과정 없이 초우라늄핵종들을 직접 용매추출할 수 있는 특징이 있다고 알려져있다<sup>1)</sup>.

본 논문에서는 초우라늄핵종중 대표원소로 Am(III)을 선정하여 다작용기 추출제인 CMPO의 Am(III)에 대한 추출특성에 대해 실험하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

추출제인 HDEHP와 회석제인 n-dodecane은 Merck 제품, CMPO는 ELF Atomic North America 제품, 그리고 HNO<sub>3</sub>는 Junsei 시약을 사용하였다. <sup>241</sup>Am 동위원소는 미국의 IPL (Isotope Product Laboratories)사에서 구입하였다.

### 2.2 기기

추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기 (dry air bath shaker, 국제과학, 모델; 36-sin-100)를 사용하였다. 방사성 동위원소인 <sup>241</sup>Am 분석은 액체섬광계수기 (liquid scintillation analyzer; Packard 모델 2500TR/AB)로 분석하였다.

### 2.3 실험방법

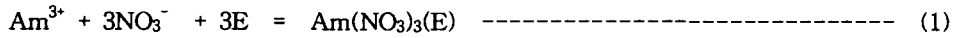
CMPO와 TBP 추출제는 실험전에 실험조건과 동일한 농도의 질산용액과 1:1의 부피비로 3회 추출작업 (preequilibration)을 하여 이들 추출제가 질산을 추출하여 발생하는 질산농도가 변하는 현상을 제거하여 준비하였다. 그리고 유리용기에 일정량의 수용상인 질산용액과 유기상인 (0.2 M CMPO + 1.4 M TBP)/n-dodecane 추출용매를 실험 조건에 따라 1:1의 부피가 되도록 일정량씩 취하고 여기에 트레이서 농도의 방사성 동위원소인 <sup>241</sup>Am을 가해준 다음 진탕기를 이용하여 충분한 평형이 이루어질때까지 추출한 후 이를 방치하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. <sup>241</sup>Am 농도분석은 분리된 유기상과 수용상중 일정량씩을 취하여 액체섬광계수기로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

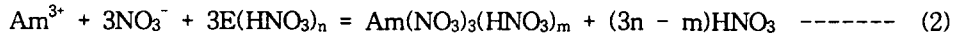
### 3.1 질산농도 영향

Fig. 1은 추출제 (0.2 M CMPO + 1.4 M TBP)/n-dodecane로 Am(III)을 추출할 때, Am(III)의 추출율에 미치는 질산농도의 효과를 보여주고 있다. HNO<sub>3</sub> 농도가 2 M 일때 Am(III)의 추출율이 가장 크게 나타나고 HNO<sub>3</sub> < 2 M과 HNO<sub>3</sub> > 2 M인 영역에서는 추출율이 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이와같은 실험결과는 CMPO의 추출반응식을 이용하여 설명될 수 있다. CMPO는 중성추출제이므로 Am<sup>3+</sup> 양이온은 질산매질에서 중성염의 형태로 추출되어야 하며 아메리슘의 추출반응식<sup>3)</sup>은 다음과 같이 표시될 수 있다.

<낮은 질산농도>



<높은 질산농도>



여기서, E는 중성추출제인 CMPO 또는 CMPO와 질산의 1/1 adduct인 (E-HNO<sub>3</sub>)를 나타낸다. 그러므로 추출수용액의 HNO<sub>3</sub>는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 제공하는 염석제로 작용하며 아메리슘 추출율을 향상시키며 다른 양이온들의 질산염으로 작용하는 역할을 한다. 따라서 낮은 질산농도에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 부족한 경우 Am<sup>3+</sup>의 추출율이 감소하게 될 것이다. 그러나 이와반대로 추출 수용액의 질산농도가 높은 경우에는 질산농도가 증가할 수록 추출제에 추출되는 질산도 증가되므로, 추출제에 대하여 질산이 금속양이온과 서로 경쟁반응을 하면서 금속양이온의 추출율을 감소시킨다. 따라서 추출제 CMPO에 대하여 질산과 Am<sup>3+</sup> 양이온이 상호 경쟁반응하는 효과를 나타내게 된다.

### 3.2 CMPO농도 영향

Am(III) 추출에 미치는 CMPO 농도 영향은 Fig. 2와 같다. 실험결과를 보면 CMPO의 농도가 0.2M 까지는 Am(III) 추출율이 계속하여 증가하다가 0.2M 이상에서는 거의 증가되지 않는 현상을 나타내고 있다. Am(III) 추출과 CMPO 농도와의 관계에 대해서는 CMPO 농도변화에 대한 Am(III) 추출 분배계수를 측정하여 구한 기울기로부터 Am(III)와 CMPO가 1:3의 비율로 결합하고 있다는 사실<sup>3)</sup>이 식 (1)과 같이 구해졌으며, 본 실험에서는 CMPO 추출제를 이용한 Am(III) 추출의 공정화 측면에서 볼때 경제적인 최적 CMPO농도는 0.2M이 됨을 알 수 있다.

### 3.3 TBP농도 영향

CMPO 추출제는 제 3상 (third phase) 생성 방지제를 사용하지 않고는 금속이온의 추출에 사용할 수 없을 정도로 제 3상을 매우 잘 형성한다. CMPO 추출제에 사용되는 제 3상 생성 방지제로는 회석제의 극성을 향상시킬 수 있는 높은 농도의 TBP 또는 알코올과 같은 극성화합물을 사용하고 있다. 본 실험에서는 여러가지 제 3상 생성 방지제중에서 내방사성이 크고 이미 원자력 화학공정에서 많이 사용되어 그 성능이 입증된 TBP를 사용하였다. Am(III) 추출에 미치는 TBP 농도 영향은 Fig. 3과 같다. CMPO 추출공정에서 TBP의 주된 첫번째 역할은 phase modifier 이다. TBP가 존재하게 되면 란탄족원소와 악티늄족원소등을 추출할 때 제 3상의 생성이 방지된다. 두번째 역할은 CMPO 추출제의 Am(III)에 대한 추출율에 미치는 질산농도의 영향력을 조정하는 보조역할이다. TBP가 매우 우수한 추출제임에도 불구하고 CMPO 추출제로 Am(III)을 추출공정에서는 일반적으로 제 2의 추출제인 TBP를 첨가할때 나타나는 Am(III) 추출율이 증가되는 상승효과(synergistic effect)가 나타나는 것이 오히려 추출율이 감소하는 억제효과(antagonistic effect)가 나타나는 현상을 보이고 있다. 그러나 낮은 질산농도에서 TBP를 첨가하게 되면 추출율을 감소되고 역추출은 촉진하게 되며 높은 질산농도에서 TBP를 첨가하게 되면 추출율을 일정하게 만들어 Am(III) 추출에 미치는 질산농도의 영향력을 감소시키는 역할을 하게 된다. 세번째 역할은 고분자량의 파라핀 회석제를 사용할 경우 CMPO의 추출능력 (loading capacity)이 감소하는데 이런경우 TBP의 농도를 증가시켜 주면 금속이온의 CMPO의 추출능력을 향상시키는 역할을 한다.

제 3상 생성방지를 위해 사용되는 TBP 첨가량을 결정인자를 보면 온도가 낮을 수록, HNO<sub>3</sub> 농도는 클수록 그리고 추출되는 금속농도가 증가될수록 [TBP]/[CMPO] 비율 증가시켜 주어야 한다.

### 3.4 옥살산농도 영향

옥살산은 CMPO 추출제를 사용하여 방사성폐기물중 악티늄족원소를 추출할 때 제 3상의 형성하는 등 여러가지 문제를 일으키는 원소인 Pd, Zr, Mo 및 Fe와 수용상에서 비추출성의 옥살산 착물을 만들어 추출을 억제시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. Fig. 4는 옥살산 농도변화가 Am(III) 추출율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 이 실험결과를 보면 Am(III)의 추출율 측면에서 보면 Am(III)도 옥살산의 영향으로 추출율이 감소되는 부정적인 영향이 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 옥살산의 농도가 더 크게 증가되어 Am(III) 옥살산 착물의 용해도보다 더 크게 되어 Am(III)이 침전되는 현상이 보고되어 있다<sup>1)</sup>.

### 3.5 온도의 영향

Fig. 3 ~ 4는 CMPO 추출제에 의한 Am(III) 이온의 추출에 미치는 온도영향을 보여주고 있다. Am(III) 이온의 경우 추출온도가 증가할수록 Am(III)의 추출율이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와같이 CMPO 추출제로 Am(III)을 추출하는 경우에 Am(III)의 추출율이 감소하는 부정적인 영향이 있음에도 불구하고 온도를 높여서 추출할 수 밖에 없는 것은 제 3상의 생성을 방지하기 위해서는 불가피하였다. 추출온도 20 ℃에서 이들 실험을 할때는 제 3상이 생성되었으나 추출온도를 30 ℃와 40 ℃로 올려서 추출한 경우에는 생성되었던 제 3상이 소멸되었다. 이러한 실험 결과는 용매추출계에서 추출온도를 증가시킬 경우에 나타날 수 있는 상분리 속도가 증가되고 제 3상 생성이 방지되는 현상과 일치하고 있다.

### 3.6 제 3상 생성

CMPO 추출제는 제 3상을 매우 잘 형성하는 특징을 나타냈으며 제 3상 생성에 미치는 요인으로는 TBP 농도, 금속농도 및 추출온도의 3가지가 가장 중요한 변수이며 이밖에도 다음과 같은 여러가지 요인들이 상호 복합적으로 작용한다.

- 1) TBP와 같은 제 3상생성 방지제를 사용하면 CMPO로 Am(III)을 효과적으로 추출할 수 있다.
- 2) CMPO 추출제의 금속이온 농도가 추출능 이상이 되면 제 3상생성이 되며 이와같은 현상은 TBP 사용량과 밀접한 관계가 있다.
- 3) 온도는 20 ℃ 이하에서는 제 3상생성이 생성되므로, 이를 방지하기 위해서는 추출온도가 30 ℃ 이상인 조건에서 실험하여야 한다.
- 4) TBP 농도는 점도, 상 비중, 선택성이 허용하는 범위내에서 가능한 높을수록 좋다.
- 5) 필요한 경우에, 추출제의 농도를 낮추더라도 TBP 농도를 높일수록 좋다. 그러나 이 경우에는 금속이온에 대한 추출능력이 떨어진다.
- 6) 수용상의 질산농도는 가능한 낮을수록 좋다.
- 7) 희석제는 추출공정에서 요구하는 발화점 범위내에서 고분자량 함량이 적을수록 좋다.

이상의 여러가지 사항들과 실험결과를 근거로 본 실험에서 설정한 제 3상 생성방지 조건은 CMPO 농도는 0.2 M, TBP 농도는 1.4 M, 질산농도는 2 M, 추출온도는 30 ℃가 적합하다고 판단되었다.

#### 4. 결론

1. CMPO 추출제로 Am(III) 추출계에서 질산농도 변화에 대한 실험결과 질산농도가 2 M 일때 추출온도 30 ℃에서 Am(III) 추출율이 95.8%로 가장 높게 나타났다.
2. TBP를 추출제 CMPO에 첨가하여 사용한 결과 제 3상 생성을 방지할 수 있었으며 추출계에 첨가되는 TBP 농도에 대한 영향은 TBP 농도가 0.5 M 까지는 Am(III)의 추출율이 감소하다가 0.5 M 이상인 영역에서는 Am(III) 추출율에 미치는 영향이 작게 나타났다.
3. CMPO 추출계에서 Am(III) 추출에 미치는 옥살산의 영향은 옥살산의 농도에 비례하여 Am(III)의 추출율도 감소하였다.
4. CMPO 추출계에서 추출온도가 높을수록 Am(III)의 추출율은 감소하는 부정적인 영향과 추출 과정에서 생성되는 제 3 상은 소멸되는 현상을 나타내었다.
5. 추출제 CMPO의 농도가 0.2 M까지는 Am(III)의 추출율이 계속하여 증가하였으며 공정화를 위한 CMPO의 최적농도는 0.2M로 판단되었다.
6. 추출제 CMPO는 Am(III)의 추출실험에서 제 3상을 매우 잘 형성하는 특성을 보였으며 본 실험결과로부터 제 3상 생성을 방지하면서 Am(III)을 효과적으로 추출할 수 있는 조건은 CMPO 농도가 0.2 M이고 TBP 농도는 1.4 M 희석제는 n-dodecane, 추출온도는 30 ℃로 설정하였다.

#### 참고문헌

1. G. F. Vandegrift, R. A. Leonard, E. P. Horwitz and L. J. Basile, "Transuranic decontamination of nitric acid solutions by the Truex solvent extraction process" ANL-84-45 (1984)
2. E. P. Horwitz and W. W. Schulz, "Solvent extraction and recovery of the transuranic elements from waste solutions using the Truex process" p 137, in Solvent Extraction and Ion Exchange in the Nuclear Fuel Cycle, D. H. Logsdail and A. L. Mills (Eds), Society of Chemistry Industry, London (1985)
3. E. P. Horwitz and D. G. Kalina, "The extraction of Am(III) from nitric acid by octyl(phenyl)-N, N- diisobutyl carbamoylmethylphosphine oxide - Tri-n-butyl phosphate mixtures" Solv. Extr. Ion Exch. 2, 179 (1984)
4. M. Ozawa, S. Nemoto, A. Togashi, T. Kawata and K. Onishi, "Partitioning of actinides and fission products in highly-active raffinate from purex process by mixer-settlers", Solv. Extr. Ion Exch. 10, 829 (1992)

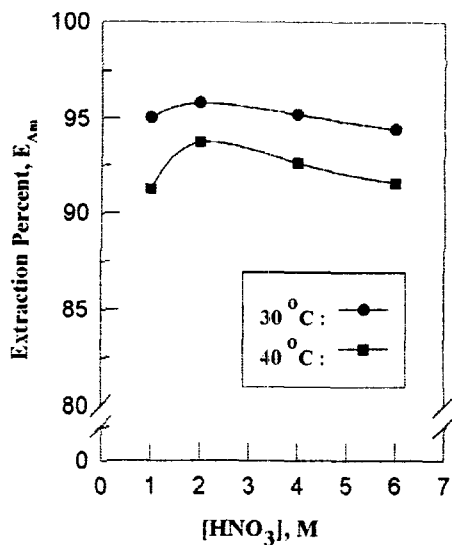


Fig. 1. Nitric acid dependency in the extraction yield of Am(III) for 0.2M CMPO-1.4M TBP in n-dodecane

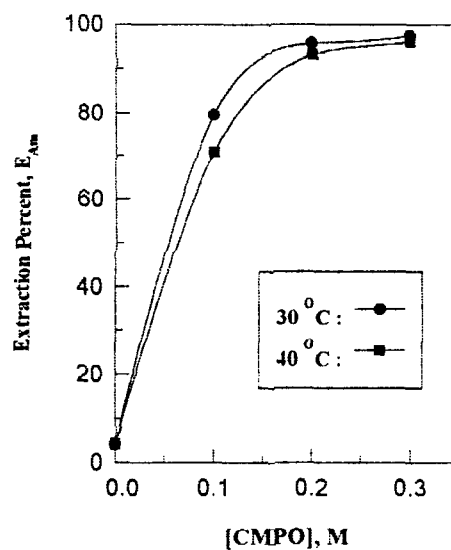


Fig. 2. CMPO concentration dependency on the extraction of Am(III) in the presence of 1.4M TBP in n-dodecane at 2M HNO<sub>3</sub>

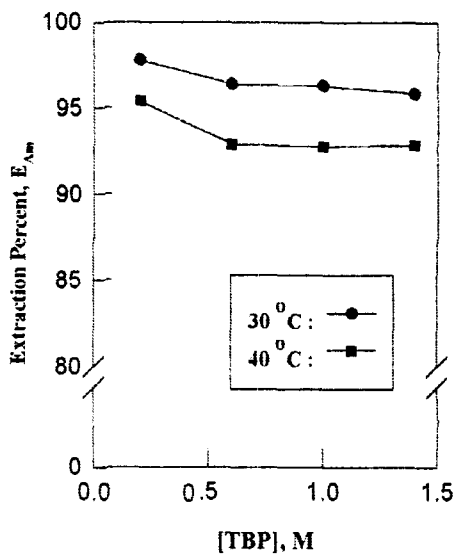


Fig. 3. TBP concentration effect on the extraction of Am(III) for 0.2M CMPO in n-dodecane at 2M HNO<sub>3</sub>

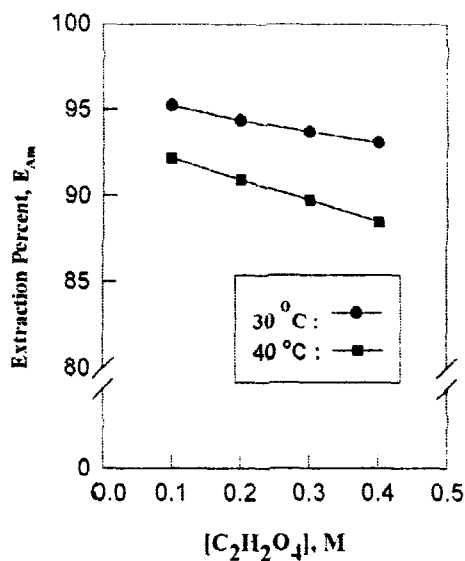


Fig. 4. Oxalic acid dependency of E<sub>Am</sub> for 0.2M CMPO-1.4M TBP in n-dodecane at 2M HNO<sub>3</sub>