

Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid의 Zr염 추출제에 의한
Am과 Eu의 상호분리연구

양한범, 이일희, 임재관, 유재형, 박현수

한국원자력연구소

요 약

추출제 di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid의 Zr 염으로 ^{241}Am 및 ^{152}Eu 의 상호분리를 위한 용매추출공정에 대한 화학적 특성을 규명하였다. 추출공정에서 질산농도 0.5M, Zr 농도 8.7g/L, 추출제 HDEHP/n-dodecane 농도가 1M 일때 Am 및 Eu은 각각 92.3%와 99.1%가 추출되었으며, Zr 농도에 비례하여 Am, Eu의 추출율이 증가하는 상승효과를 나타내었다. pH가 3인 0.05M DTPA와 1M lactic acid 혼합 역추출용액으로 Am을 선택적으로 역추출한 결과 Am의 역추출율은 38.1% 이며, 이때 Am과 Eu의 상호분리비는 14.2 였다. 그리고 유기상에 남아 있는 Eu은 6M 질산용액으로 역추출한 결과 94.4%의 Eu가 역추출되었다.

1. 서론

고준위 방사성폐기물의 자연환경과 인간에 미치는 영향을 최소화 하고 재활용하기 위한 대표적인 연구가 군분리(group separation)와 소멸처리(transmutation)다. 1 단계에서 고준위 방사성폐기물에 함유되어 있는 장수명 방사성핵종 (long-lived radionuclide)을 화학적 특성과 목적에 따라 유사한 원소별로 군분리한 다음, 2 단계에서 장 반감기 핵종을 가속기나 원자로에 의해 안정한 핵종 또는 단 반감기 핵종으로 변환시키는 소멸처리를 하게 된다. 화학적인 습식 군분리 방법에는 이온교환법, 침전법, 용매추출법 등이 있으나 그 중에서도 용매추출법에 대한 연구를 많이 하고 있다 [1~6]. 본 연구실에서는 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP)를 중심으로 octyl(phenyl)-N, N-diisobutyl carbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO), diisodecyl phosphoric acid (DIDPA) 유기인산 계열의 추출제를 사용하여, 악티늄족원소와 란탄족원소의 군분리공정 연구를 한 바 있다 [1, 2]. HDEHP가 악티늄족원소와 란탄족원소를 상호분리하는데 적합한 추출제이나 산농도가 낮을수록 추출이 잘되는 특성을 가진 산성추출제로서 Am과 Eu을 추출할 경우 질산매질의 농도를 0.1M까지 탈질해야 하는 단점이 있다 [2]. 그리고 DIDPA는 각각 악티늄족원소와 란탄족원소의 상호 분리계수가 HDEHP에 비해 낮은 문제점이 있다. Weaver[3]는 Zr, Hf가 존재할 때 alkyl phosphoric acids 추출제로 알카리토금속 원소, 4가의 경란탄족 원소, 악티나이드 원소를 용매추출할 이들 원소의 분배비가 뚜렷이 증가하는 현상을 처음으로 발견하였다. 이러한 현상은 추출대상 원소가 다른 금속이온의 공존할 때 혼합 금속착물

이 생성되면서 분배비가 증대되는 용매추출공정에서 나타나는 상승효과의 한 형태로 판단된다.

본 연구에서는 악티늄족원소와 란타넘족원소의 대표원소로 각각 Am과 Eu을 선정하여 Zr 염의 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid 추출제와 DTPA 착화제를 사용하여 Zr 금속이온이 공존할 때 Am과 Eu 상호분리에 미치는 화학적 특성을 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

HDEHP와 n-dodecane은 Merck 제품, zirconium sulphate와 di-ethylenetriamine penta acetic acid (DTPA)는 Aldrich 제품, 그리고 HNO₃, lactic acid는 showa 시약을 사용하였다. 동위원소 ²⁴¹Am과 ¹⁵²Eu는 미국의 IPL (Isotope Product Laboratories)사 제품을 사용하였다.

2.2 기기

추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기 (dry air bath shaker, 국제과학, 모델; 36-sin-100)를 사용하였다. 방사성 동위원소 ²⁴¹Am 및 ¹⁵²Eu은 액체섬광계수기 (liquid scintillation analyzer; Packard model 2500TR/AB)로 분석하였다. 그리고 Zr의 농도분석은 유도쌍결합 플라즈마 분광기(Jobinyvon model JY 38 plus), I.R 스펙트럼은 적외선분광기(Beckman model IR-4200)으로 분석하였다.

2.3 Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid의 Zr 염 제조

1M HDEHP/dodecane과 Zr 농도가 0.127M인 1M H₂SO₄ 시약을 만든 다음 이들 두 시약의 부피비가 1:1 이 되도록 분액깔대기에 취한 후 진탕하여 Zr이 유기상으로 추출되어 평형이 이루어질때까지 추출한 후 방치하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. 유기상은 분리하여 0.5M HNO₃로 2회 연속 세척한 다음 상분리 여과지(watman, IPS)로 잔유 수분을 여과하여 제거한 후 사용하였다. 그리고 Zr 추출한 1M H₂SO₄ 용액과 0.5M HNO₃ 세척용액의 Zr 함량은 분석하여 Zr-HDEHP 수득율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HDEHP의 Zr 염 추출제 특성

1) HDEHP의 Zr 염 특성

HDEHP의 Zr 염 제조시 사용한 1M H₂SO₄, 0.5M HNO₃ 수용상의 Zr 농도를 분석하여 HDEHP 추출제에 추출된 Zr 농도를 계산한 결과 [Zr] : [HDEHP] = 1 : 7.8 일 때 87.3%의 HDEHP의 Zr 염이 만들어 졌다. H₂SO₄에서 HDEHP에 의한 Zr의 추출식은 식 (1)과 같다 [4].

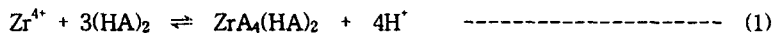


Fig. 1은 HDEHP의 Zr 염을 적외선 분광스펙트럼으로 HDEHP/dodecane의 1230 Cm⁻¹에서 나타나는 P → O 흡수띠가 Zr을 추출한 HDEHP/dodecane의 스펙트럼에서는 더 낮은 주파수로 전이(shift)가 되어 HDEHP/ dodecane의 P → O와 Zr이 결합되어 있음을 알 수 있다.

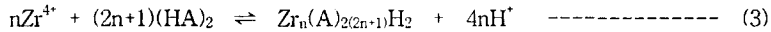
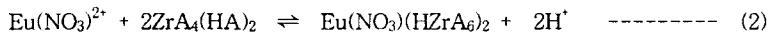
2) HDEHP의 Zr 염의 화학적 안전성 시험

HDEHP의 Zr 염을 실험대상 질산농도인 0.1M, 0.5M, 1M, 1.5M HNO₃와 1:1의 부피비로 혼합하여 진탕한 후 수용상의 Zr 농도는 0.01ppm 미만이었다. 따라서 HDEHP와 결합한 Zr이 0.1M ~ 1M 질산농도 범위에서 안정한 결합을 유지하는 것을 알 수 있다.

3. 2. HDEHP의 Zr 염의 Am, Eu 추출특성

1) Zr 농도 영향

Fig. 2는 1M HDEHP 유기상에 존재하는 Zr이 Am과 Eu 추출에 미치는 영향에 대한 실험 결과로서 Am과 Eu의 추출율이 Zr 농도에 비례하여 증가하다가 Zr 농도가 8.7 g/L 이상되면 Am과 Eu의 추출율이 감소하였다. HDEHP (HA)의 유기상에 존재하는 Zr 농도가 증가할수록 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 현상은 Am, Eu가 HDEHP의 Zr 염과 혼합 금속착물이 형성되어 친유기성이 증대되기 때문이므로 보이며, Eu 보다는 Am의 상승효과가 크게 나타났다. Zr 농도가 8.7 g/L 이상되면 Am과 Eu의 추출율이 감소하는 현상은 Am과 Eu의 추출메카니즘이 ZrA₄ 분자에 용매화되어 있는 HA의 H와 금속이온이 양이온 교환반응으로 이루어지므로 HDEHP 유기상의 Zr농도가 증가하게 되면 중합구조를 형성하게 되어 양이온교환할 수 있는 H⁺ 농도가 감소되어 Am과 Eu의 추출도 감소되는 원인으로 생각된다. HNO₃에서 식(1)에서 형성된 ZrA₄(HA)₂에 의한 Eu의 추출식과 Zr-HDEHP의 중합반응은 각각 식 (2) 및 (3)과 같다 [4 ~ 6].



2) 질산농도 영향

Fig. 3은 균분리공정에서 많이 사용되고 있는 추출제 HDEHP의 Zr 염, HDEHP, DIDPA, CMPO로 Am에 대한 추출 실험결과다. 1M HDEHP, 1M HDEHP의 Zr 염, 1M DIDPA(+ 0.2M TBP), 질산농도가 증가함에 따라 Am의 추출율은 감소하였으나, 0.2M CMPO(+ 1.4M TBP)는 질산농도가 증가할수록 추출율이 증가하고 있다. 1M HDEHP의 경우 0.1M 질산농도 이상에서는 Am의 추출율이 급격히 감소하고 있으나 1M HDEHP의 Zr 염, 1M DIDPA(+ 0.2M TBP)의 경우 0.5M 질산농도에서도 높은 추출율을 보이고 있다. HDEHP의 Zr 염 추출제의 경우 수용상의 질산농도에 따른 Eu 추출율의 변화는 추출제 HDEHP의 Zr 염 H⁺와 Eu 이온이 치환되어 일어나며, 이들 H⁺ 이온은 HDEHP의 Zr 염 용매화분자의 HDEHP로부터 치환된다. 따라서 1M HDEHP의 Zr 염 경우 0.5M HNO₃에서도 Am과 Eu의 추출율이 1M HDEHP 경우에 비하여 상당히 크므로 1M HDEHP를 추출제로 사용하는 추출공정에서 요구되는 0.1M HNO₃의 낮은 농도까지 탈질해야 하는 부담을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

3) Am 역추출

1M HDEHP의 Zr 염의 유기상으로 추출된 Am과 Eu 중 역추출제 DTPA/lactic acid로 Am의 선택적 역추출 조건에 대한 실험결과는 다음과 같다.

가. DTPA농도 영향

1M lactic acid, pH=3.0, 추출온도 25℃에서 DTPA농도 변화에 대한 Am의 역추출율에 대한

실험결과 DTPA농도가 증가할수록 Am과 Eu의 역추출율은 증가하였으나, 역추출율과는 반대로 이들의 상호 분리계수는 감소하였다 (Fig. 4). DTPA농도가 0.05M일때 Am, Eu의 역추출율은 각각 34.6%와 3.1% 이고, 이때 Am과 Eu의 상호 분리계수는 30.1이었다.

나. pH 영향

DTPA 농도를 0.05M로 고정시킨 조건에서 pH를 3.0 ~ 4.0으로 변화하였을때 Am 및 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 상호 분리계수는 14.2 다.

다. Lactic acid 농도 영향

Fig. 6은 DTPA 농도를 0.05M로 고정시키고 lactic acid 농도를 변화하였을때 Eu 및 Am의 역추출율을 나타낸 것이다. lactic acid 농도가 증가함에 따라서 Eu 및 Am의 역추출율은 증가하다가 lactic acid 농도가 1M 일때 역추출율이 최대로 나타났다. 그리고 이때 Am과 Eu의 역추출율은 각각 38.1%와 3.8% 이고, Am과 Eu의 상호 분리계수는 15.3이었다.

라. 온도 영향

pH가 3인 0.05M DTPA와 1M lactic acid 혼합 역추출용액으로 25°C, 35°C, 45°C에서 Am 역추출에 미치는 온도영향을 측정하였다. HDEHP와 DIDPA는 온도에 비례하여 역추출율이 증가되지만 Zr 염 HDEHP의 경우는 온도의 영향을 거의 받지 않았다.

4) Eu 역추출

0.05M DTPA와 1M lactic acid 혼합용액으로 Am의 역추출과정에서 역추출되지 않고 유기상에 남아있는 Eu을 6M HNO₃ 용액으로 역추출한 결과 역추출율은 94.4% 였다.

4. 결론

본 연구에서 Zr 염의 HDEHP에 의한 Am과 Eu의 상호분리 특성을 용매추출법으로 연구한 결과는 다음과 같다.

1. Zr 염의 HDEHP 추출제는 질산용액에서 매우 안정하였으며, [Zr] : [HDEHP] = 1 : 7.8 일때 87.3%의 HDEHP Zr 염이 만들어 졌다. HDEHP의 Zr 염을 적외선스펙트럼을 보면 HDEHP/dodecane의 1230 Cm⁻¹에서 나타나는 흡수띠 Zr이 결합되어 있음을 알 수 있다.
2. 1M HDEHP에 함유된 Zr 농도(~ 8.7 g/L)에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하는 상승효과를 보였으며 Eu 보다 Am의 상승효과가 크게 나타났다.
3. HDEHP 추출제에 비하여 Zr 염의 HDEHP 추출제가 0.5M ~ 1M HNO₃에서도 Am과 Eu 은 높은 추출율을 나타내었다.
4. Am의 선택적 역추출제의 조건은 0.05M DTPA, 1M lactic acid, pH=3, 온도 25°C가 적합하였으며, 이때 Am과 Eu의 역추출율은 각각 30.6%와 3% 이고 Am과 Eu의 상호 분리계수는 14.2 였다.
5. Am을 역추출한 유기상에 남아있는 Eu을 6M HNO₃ 용액으로 역추출한 결과 94.4%가 역추출되었다.

참고문헌

1. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo and H. S. Park, *J of Korean Ind & Eng. Chem.*, 7(1), 153 (1996).
2. H. B. Yang, J. K. Lim and J. H. Yoo, "Partitioning of minor actinides from rare earths by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid", 4th OECD/NEA international exchange meeting on partitioning and transmutation technology, 1996. Sep. 11 - 14, Mito, Japan, (1996).
3. B. Weaver, "Enhancement by zirconium of extraction of cations by organophosphorus acids-1, Monoacidic phosphonates", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2233, (1968)
4. O. A. Sinegribova, G. A. Yagodin, N. S. Kotsar, G. I. Semenov and L. I. Pukhonto, *Russian J. of Inorg. Chem.*, 20(1), 102 (1975)
5. N. A. Plesskaya, O. A. Sinegribova and G. A. Yagodin, *Russian J. of Inorg. Chem.*, 22(6), 890 (1977)
6. E. S. Stoyanov, V. A. Mikhailov, O. M. Petrukhin, E. V. Shipulo and G. A. Yagodin, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 9(5), 787 (1991).

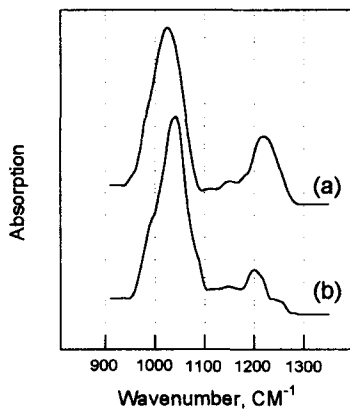


Fig. 1 Infrared spectra of extractants
(a) 1M HDEHP/n-dodecan
(b) 1M Zr-HDEHP/n-dodecan

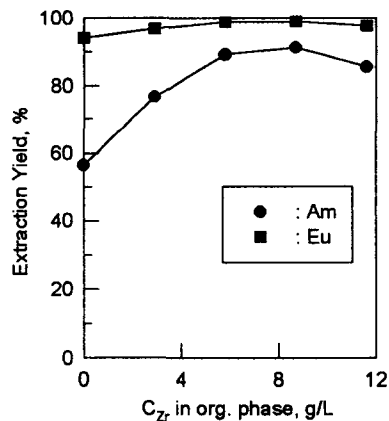


Fig. 2. Variation of the extraction yield of Am and Eu with Zr concentration in the organic phase : 1M HDEHP tracer level of Am and Eu, 0.5M HNO₃

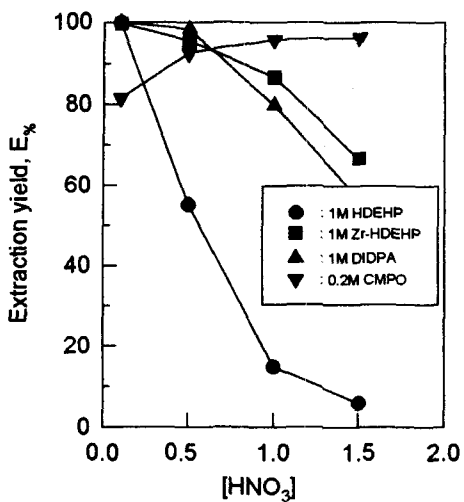


Fig. 3 Nitric acid dependencies of extraction yield of Am for several organophorous extractants

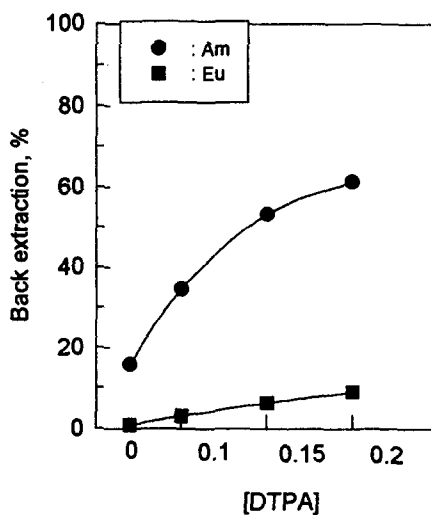


Fig. 4. Effect of DTPA concentration on the back extraction of Am and Eu

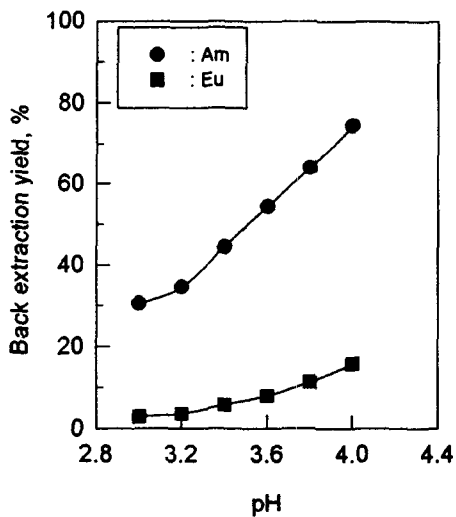


Fig. 5. Effect of pH on the back extraction of Am and Eu with the mixture solution of 0.05M DTPA and 1M lactic acid from 1M Zr-HDEHP/dodecane

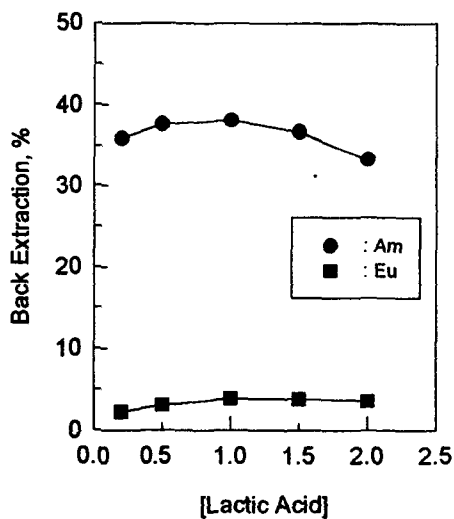


Fig. 6 Lactic acid concentration effect on the back extraction of Am and Eu from the 1M Zr-HDEHP with 0.05M DTPA (pH=3.0)