

Cyanex 301 추출제에 의한 Am(III)과 Eu(III)의 상호분리

양한범, 임재관, 이일희, 유재형

한국원자력연구소
대전 광역시 유성구 덕진동 150

요 약

추출제 Cyanex 301에 대한 NaNO₃ 매질에서 Am과 Eu의 추출 및 상호분리 거동에 대해 고찰하였다. Cyanex 301에 대한 Am과 Eu의 추출거동은 매우 유사하여 상호 분리할 수 없었으나 Cyanex 301을 8M NaOH로 비누화 처리하여 NaNO₃ 용액 매질에서 Eu에 대한 미량의 Am의 분배계수를 측정된 결과 Am에 대한 선택적 추출성이 높게 나타났다. Cyanex 301의 비누화율, 수용상의 pH 및 Eu 농도가 높아 질수록 Am과 Eu의 상호 분리계수인 SF_{Am/Eu}는 930까지 증가되었으나 Cyanex 301에 옥탄올을 첨가할 경우에는 SF_{Am/Eu}는 32.3까지 감소하였으며, Am과 Eu의 추출에 미치는 NaNO₃ 농도 영향은 없는 것으로 나타났다. Cyanex 301에 추출된 Am과 Eu은 pH가 4인 1M NaNO₃ 용액으로는 97.7% 그리고 0.05M DTPA/1.5M Lactic acid에 의해서 99% 이상 역추출되었다.

1. 서 론

용매추출법으로 방사성폐기물에 함유되어 있는 장수명핵종의 균분리기술중에서 3가의 악티늄족원소와 란탄족원소를 상호분리 하는 것은 가장 어려운 분야중의 하나다. 고준위방사성폐액에 함유되어 있는 악티늄족원소와 란탄족원소의 함량을 상대적 무게비로 보면 악티늄족원소는 2% 미만이고 악티늄족원소의 대부분은 Am인 반면에, 란탄족원소는 98% 이상을 차지할 뿐만 아니라 몇몇 란탄족원소는 중성자 흡수단면적이 매우 크므로 Am을 소멸처리 하기전에 악티늄족원소, 그중에서도 특히 Am과 란탄족원소의 상호분리는 필수적으로 요구된다. 그러나 불행하게도 악티늄족원소와 란탄족원소의 상호분리방법은 이들 원소들간 물리·화학적성질이 유사하기 때문에 상당히 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 아직까지도 상호분리기술에 대한 완벽한 해결책을 찾기 위한 연구가 계속되고 있는 실정이다.

일반적으로 3가의 악티늄족원소와 란탄족원소는 배위수가 8~9 정도이고 이들 원소들은 용매추출시 6배위의 팔면체 입체구조의 착화합물을 형성한다. 착화합물에 적용할 수 있는 실제적인 모델의 하나인 HASB(Hard-Soft Acid Base) 원리에 의하면 강한 산의 금속이온은 강한 염기성 추출제와 반응성이 크므로 강한 염기성 추출제인 (RO)₃PO 등이 강한 산에 해당하는 악티늄족원소와 란탄족원소의 추출에 적합한 추출제로 사용될 수 있다[1]. 이러한 추출제의 일반적인 결합순위를 보면 O > N > S 이므로 O를 함유한 유기인산 계열의 추출제가 가장 효과적인 추출제로 알려져 있다. 3가의 란탄족원소로부터 Am(III) 상호분리를 위해 현재 사용하고 있는 기술은 O 주계원자를 함유한 유기인산 계열의 추출제와 란탄족원소 보다는 Am(III)과 착물을 더 잘 형성하는 착화제인 DTPA(di-ethylene triamine pentaacetic acid)를 사용하여 상호분리하는 방법이다. 이와 같은 방법중 추출제 HDEHP (di-(2-ethyl

hexyl) phosphoric acid)와 착화제인 DTPA를 사용할 경우 란탄족원소와 Am(III)의 상호분리계수, $SF_{Am/Eu} = \sim 100$ 이며, 2차 방사성폐기물 발생량이 많고 낮은 질산농도까지 탈질해야 하는 문제점이 있다. 따라서 최근의 연구경향을 보면 DTPA와 같은 착화제를 사용하기 보다는 추출제 자체가 가지고 있는 Am과 같은 악티늄족원소에 대한 선택성을 가진 추출제에 대한 연구가 더 많이 수행되고 있다. 연구대상 추출제를 보면 O 주계원자를 함유한 유기인산 계열의 추출제 보다는 약한 주계원자인 S와 N과 같은 원자를 함유한 추출제가 란탄족원소 보다는 Am과 같은 악티늄족원소에 대한 선택성이 크다는 사실이 밝혀지고 있다. 따라서 S와 N과 같은 원자를 함유한 추출제인 Cyanex 301 (2, 4, 4 - trimethyl pentyl dithiophosphinic acid), TPTZ (2, 4, 6 - tri (2 - pyridyl) - 1, 3, 5 - triazine) 등을 사용한 악티늄족원소와 란탄족원소의 상호분리연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 S 원자를 함유한 Cyanex 301 추출제는 란탄족원소 보다는 Am에 대한 선택성이 매우 좋으므로 Am과 란탄족원소의 상호분리계수가 DTPA를 사용한 경우보다 크다는 사실이 밝혀지고 있다[2, 3].

본 논문에서는 악티늄족원소와 란탄족원소의 대표원소로 Am과 Eu를 선정하여 S 주계원자를 함유한 추출제인 Cyanex 301을 사용하여 Am과 Eu의 추출 및 역추출 특성과 상호분리에 대한 실험결과를 논하였다.

2. 실험

2.1 시약

추출제 Cyanex 301은 순도가 85%인 Fluck 시약, n-dodecane, NaOH, HNO₃는 Merck 시약, Eu(NO₃)₃, Nd(NO₃)₃, DTPA는 Aldrich Co. 시약, lactic acid는 Showa 시약을 사용하였다. ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am 동위원소는 미국의 IPL (Isotope Product Laboratories)사, 그리고 ²³⁷Np은 영국의 AEA technology Co.에서 구입하였다.

2.2 기기

추출실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기 (Jeio tech, 모델: SI-900R)를 사용하였다. 용액의 pH는 Orion사의 pH meter (모델: 940)로 측정하였다. 방사성 동위원소인 ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am, ²³⁷Np은 액체섬광계수기 (liquid scintillation analyzer; Packard 모델 2500TR/AB)로 분석하였다. IR 스펙트럼은 적외선 분광기 (Nicolet, FT-IR model 800), UV-visible 스펙트럼은 자외-가시선 분광기 (Shimadzu, model UV-160)로 측정하였다.

2.3 실험방법

Am, Eu 및 Np의 분배계수 측정실험은 실험조건 따라 제조한 n-dodecane에 희석시킨 Cyanex 301 추출용매의 유기상과 Eu 및 NaNO₃ 용액의 수용상의 부피비가 1:1이 되도록 유리용기(vial)에 취하고 여기에 트레이서 농도의 원하는 방사성 동위원소, ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am 또는 ²³⁷Np를 가한 후 진탕기를 사용하여 충분한 평형이 이루어질때까지 40분간 추출한 후 이를 방치하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. 수용상의 pH 조절은 NaOH와 HNO₃로 하였으며, 수용상의 pH는 추출한 후 pH meter (모델: 940)로 측정하였다. ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am 및 ²³⁷Np의 방사능 분석은 유기상과 수용상중 일정량씩을 취하여 액체섬광계수기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cyanex 301과 Nd-Cyanex 301의 IR 스펙트럼

순도가 85%인 상용 시약인 Cyanex 301과 Nd를 추출한 Nd-Cyanex 301 착물의 유기용매를 측정된 IR Spectrum에서는 Cyanex 301 추출제에서 볼 수 있는 488cm⁻¹과 2,431cm⁻¹

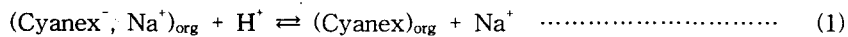
에서의 P-S-H 피이크와 830cm⁻¹의 P=S 피이크가 사라진 스펙트럼이 얻어졌다.

3.2 Cyanex 301, Nd(NO₃)₃, Nd-Cyanex 301의 UV-visible 스펙트럼

1M NaNO₃에 녹인 Nd(NO₃)₃ 수용액, 1M Cyanex301-0.1M [Nd]_{org}, 1M Cyanex 301-0.05M [Nd]_{org} 유기상에 대해 UV-visible 스펙트럼을 측정된 결과 Nd 용액의 스펙트럼에서는 576nm에서 전자전이 피이크가 나타났으나 Cyanex 301 유기상에 추출된 Nd 스펙트럼에서는 피이크가 약 10nm 전이된 576nm에서 얻어졌다. 이와같은 현상은 수용상의 Nd 착물 보다는 Cyanex 301-Nd 착물의 공유결합성이 더 큰 이유 때문이라고 설명된다[4].

3.2 Cyanex 301 추출제에 의한 Am과 Eu의 추출

Cyanex 301를 희석제인 dodecane에 희석시켜 만든 1M Cyanex 301 추출제를 비누화(saponification) 전처리를 하지 않고 그대로 사용하여 1M NaNO₃의 pH를 1.1에서 4.4까지 변화시킨 조건에서 추적자(tracer) 농도의 미량인 Am과 Eu의 추출율을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1의 실험결과에서 나타난 바와같이 Am과 Eu은 pH 변화에 대한 추출거동이 매우 유사한 양상을 보이고 있다. 그리고 pH가 2 이하에서 추출율이 낮게 나타나는 현상은 다음과 같이 원인에 기인한다고 판단된다. Cyanex 301는 수용액이 산성일 때 (pH > pK_a = 2.6) 금속이온이 추출하기 보다는 양성자 첨가(protonation)가 주된 반응(1)이 된다. 그러나 pH > 3의 약한 산성 용액에서는 금속이온(M³⁺)의 추출이 주된 반응(2)이 된다[4].

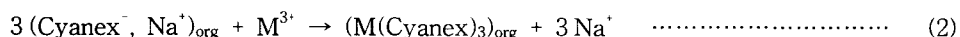


비누화 전처리를 하지 않은 Cyanex 301 추출제로 Am과 Eu을 추출할 경우에는 Am과 Eu의 상호분리가 힘든데 비하여 비누화 전처리를 한 Cyanex 301 추출제로 Am과 Eu을 추출할 경우 나타나는 Am과 Eu의 상호분리가 가능한 실험결과(Fig. 2, 3)와 비교해 보면 비누화가 Am과 Eu의 상호분리에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이와같은 현상이 나타나는 원인은 아래 3.3에서 기술한 바와 같이 Cyanex 301의 Na와 Am³⁺과 Eu³⁺간의 치환반응이 경쟁적으로 일어날 때 Am³⁺ 이온이 Eu³⁺ 보다는 Cyanex 301와 더 선택적으로 반응하기 때문으로 보인다.

3.3 Cyanex 301의 비누화가 Am과 Eu의 추출에 미치는 영향

Cyanex 301 추출제의 비누화는 dodecane에 용해시킨 Cyanex 301 유기상에 8M NaOH의 진한 용액과 첨가한 후 완전히 혼합되도록 흔들어 주었다. 여기서 얻은 유기상은 일부 부분적으로 중화된 Cyanex 301이 함유된 용매가 얻어지며 Cyanex 301의 비누화율(%)이 증가될수록 불균일(heterogeneous)한 용매가 얻어졌다. 이 추출제는 아래와 같은 두가지 방법으로 전처리하여 실험에 사용하였으며, 첫 번째 방법은 불균일한 추출제를 여과지로 여과할 때 얻어지는 균일한 추출용매를 실험에 사용하는 방법과 두 번째 방법은 불균일한 추출제에 옥탄올과 같은 고분자 알코올을 첨가할 때 얻어지는 균일한 추출용매를 실험에 사용하는 방법이며 이들 두가지 방법으로 전처리하여 얻어진 추출용매는 일반적인 용매추출실험에서 사용하는 추출제와 동일한 방법으로 실험에 사용하였다.

그리고 비누화시킨 Cyanex 301에 의한 금속이온의 추출(M³⁺)은 다음 반응식과 같이 나트륨과 치환반응(2)이 경쟁적으로 일어난다[4].



Cyanex 301로 Am과 Eu을 추출한 실험에서 Cyanex 301의 비누화율(%)을 4~20%까지

변화시켰을 때 Am과 Eu의 추출율 변화는 Fig. 2와 같다. Fig. 2의 실험결과를 보면 비누화율이 8% 이하에서는 Am과 Eu의 추출율이 매우 작았으나 8%~16% 범위에서는 증가되면 Am의 추출율은 비누화율에 비례하여 급격히 증가한 반면에 Eu의 추출율은 거의 변화가 없었으며 따라서 Am과 Eu의 상호 분리계수 또한 급격하게 증가하였다. 그러나 비누화율이 16% 이상에서는 Am과 Eu의 추출율의 변화가 거의 없었다. 그러므로 Cyanex 301의 비누화율(%)은 16%가 최적조건으로 판단된다. 그리고 Fig. 2에서 비누화율이 0% 인 경우의 pH는 1.5 였으며 Am과 Eu의 추출율은 2~3%로 매우 낮았다. 이와같은 실험결과를 Fig. 1의 실험결과와 비교하여 보면 트레이서의 미량농도의 Am과 Eu를 추출할 경우에는 추출율이 높게 나타나지만(Fig. 1) 금속이온(본 실험에서는 Eu) 농도 0.12M로 증가되면 Eu 뿐만 아니라 농도 변화가 없는 Am의 추출율도 동반 하락하는 현상을 보여주고 있다. Fig. 2에서 가장 중요한 결과는 Cyanex 301을 비누화처리 하면 Am과 Eu의 추출율(분배계수)에 차별화가 생기면서 이들 원소간의 상호분리가 가능하다는 사실이다. 이와같은 현상은 Cyanex 301 분자에 존재하는 약한 주계 원자인 "S"는 Eu(III)에 비하여 Am(III)과의 공유결합성이 크게 나타나기 때문에 Am(III)에 대한 선택성이 높게 나타나는 것으로 해석하고 있다[2]. 그러나 Np 경우 Cyanex 301의 비누화율을 4~20%까지 변화시켰을 때 Np의 추출율은 99.4%에서 99.9%로 거의 차이가 없었으며 이와같은 실험결과는 Np의 산화상태가 수용상에서 4가, 5가 6가상태로 존재하며 이들 산화상태는 Cyanex 301에 잘 추출되기 때문으로 판단된다. 그리고 수용상의 $[NO_3^-]$ 음이온 농도가 0.2 ~ 2M인 조건에서 Eu를 추출할 경우에 $[NO_3^-]$ 에 대한 영향이 나타나지 않았으므로 Eu 추출에 $[NO_3^-]$ 음이온은 관여되지 않는 것으로 보인다.

3.4 옥탄올의 영향

Cyanex 301의 비누화반응은 분액깔대기에 일정량의 Cyanex 301을 취한 후 실험조건에 맞는 양의 8M NaOH 용액을 첨가한 후 반응이 완결되도록 충분히 흔들어 준다. 이때 얻어지는 Cyanex 301은 일부 부분적으로 중화된 Cyanex 301이 함유되어 있는 용매로 비누화율(%)을 4~20%까지 변화시켰을 때 비누화율의 증가에 비례하여 불균일한 고형성분 생성량도 증가하였다. 비누화에 의해 고형성분이 생성된 Cyanex 301에 고분자량의 알코올인 옥탄올을 첨가한 결과 균일한(homogeneous) 상태의 Cyanex 301 용매를 얻을 수 있었다. 이때 비누화율이 16%인 Cyanex 301에 첨가되는 순도 100%인 옥탄올의 양을 부피비로 2~10% 까지 변화시킨 결과 6% 이상될 경우 옥탄올로 관찰하였을 때 균일한 상태의 Cyanex 301 용매를 얻을 수 있었다. 그리고 비누화율이 16%인 Cyanex 301에 첨가되는 옥탄올의 양을 2~10% 까지 변화시킨 추출제로 트레이서 농도인 미량의 Am과 Eu를 추출한 결과 첨가되는 옥탄올의 양과는 무관하게 Am과 Eu가 모두 99% 이상 추출되었다. 그러나 Eu 농도가 0.12M, 1M $NaNO_3$, 옥탄올 첨가량 6.7%인 조건에서는 Am과 Eu의 추출율은 Fig. 3과 같이 Cyanex 301의 비누화율(%)에 비례하여 Am은 물론 Eu도 급격히 증가하였다. 따라서 본 실험결과를 보면 비누화 전처리과정에서 생긴 불균일한 상태의 Cyanex 301 용매를 균일한 상태로 만들어 주기 위해 옥탄올을 첨가할 경우에 균일한 상태의 Cyanex 301 용매를 얻을 수 있는 긍정적인 영향과 Am과 Eu의 상호분리계수를 감소시키는 부정적인 영향이 동시에 나타나고 있음을 알 수 있다.

3.5 Eu 농도 영향

옥탄올 함량이 6.7%이고 16% 비누화시킨 0.8M Cyanex 301로 1M $NaNO_3$ 의 수용상에 함유된 Eu 농도를 0.05M~0.2M까지 변화시켰을 때 Am과 Eu의 추출율 변화를 Fig. 4에 나

타내었다. Am과 Eu을 추출할 때 추출율은 수용상의 Eu 농도가 증가할수록 감소하는데 Am은 99.8%에서 91.9%로 추출율의 감소가 적게 나타나는 반면에 Eu는 99.6%에서 32.8%로 추출율이 급격히 감소하였다. 따라서 Am과 Eu의 상호분리계수는 수용상의 란탄족원소의 농도가 높을수록 더 크게 나타났다. 그리고 Am, Eu의 상호 분리계수도 Cyanex 301의 비누화율에 비례하여 2.2에서 32.3까지 계속하여 증가하는 결과를 나타내었다. Eu 농도 0.2M, 0.8M Cyanex 301의 비누화율이 16%이고 옥탄올 함량이 6.7%, 1M NaNO₃, 추출온도 20℃인 조건에서 Am과 Eu의 상호분리계수, SF_{Am/Eu}는 32.3이었다.

3.6 Cyanex 301 농도 영향

²⁴¹Am, ¹⁵²Eu만 tracer 농도로 사용하였을 경우 Cyanex 301 농도를 0.02M부터 0.2M까지 변화시켰을 때 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu의 추출율은 99% 이상 되었으며 Cyanex 301 농도변화에 대한 영향을 받지 않았다. 그러나 비누화시켜 만든 Cyanex 301 추출제로 Eu을 추출할 경우에 추출되는 Eu은 몰농도의 비로 [Eu] 대 [Cyanex 301]를 도시하면 Fig. 5와 같으며 기울기를 계산하면 비누화된 추출제, Cyanex 301 몰농도의 1/3에 해당하였다. 이와같은 실험결과는 다른 란탄족원소인 La, Eu, Dy, Er에 대해서도 적용된다고 보고된 바 있다[4].

3.7 pH 영향

물 농도비로 8~20%까지 비누화시킨 0.8M Cyanex 301 (옥탄올 첨가량, 6.7 vol. %)를 사용하여 1M NaNO₃ 매질에서 미량 농도의 Am과 0.12M Eu을 20℃에서 추출한 후 수용상의 pH와 Am과 Eu 분배계수를 측정한 실험결과를 log D 대 pH에 대하여 도시하면 Fig. 6과 같다. 추출 수용액의 pH가 2.9~3.8 범위에서 Am, Eu의 log D 값이 pH 증가에 비례하여 증가하였으며 Eu에 비하여 Am의 분배계수가 더 크므로 두 원소의 상호분리가 가능함을 보여주고 있다. 이때 pH 변화에 대한 Am과 Eu의 기울기를 구하면 각각 0.55와 0.85가 되었으며 이 값들은 Cyanex 301로 트레이서 농도의 Am과 Eu을 추출할 때 얻어지는 기울기 3 보다 훨씬 작았으며[2] 이는 Cyanex 301의 비누화와 첨가한 옥탄올 및 Eu 농도의 영향으로 보인다. 그리고 수용액의 pH 변화가 Am, Eu 추출에 미치는 영향은 Cyanex 301의 비누화율이 Am, Eu 추출에 미치는 영향과 비슷한 양상을 보이고 있으며 이러한 결과는 식 (1), (2)의 상호 관계를 고려하면 추출 평형상태에서 수용액의 pH와 추출제 Cyanex 301의 비누화율과는 상호 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

3.8 역추출

Cyanex 301에 추출된 Am과 Eu을 pH가 4인 1M NaNO₃ 용액으로 1회 역추출하였을 때 역추출율은 97.7% 이었다. 그리고 0.05M DTPA/1.5M Lactic acid (pH= 1~4) 용액을 사용하였을 경우는 Am과 Eu의 역추출은 모두 99% 이상 되었으나 DTPA의 Am에 대한 선택적 역추출 현상은 본 실험조건에서는 나타나지 않았다.

참고문헌

1. J. Rydberg, C. Musikas and G. R. Choppin (Eds), " Principle and practices of solvent extraction", Marcel Dekker Inc., New York, (1992)
2. Y. Zhu, J. Chen, and R. Jiao, Solv. Extr. & Ion Exch., 14(1), p 61 (1996)
3. Y. Zhu, J. Chen, and R. Jiao, Global 97, p 581 (1997)
4. C. Hill, C. Madic, P. Baron, M. Ozawa, and Y. Tanaka, Global 97, p 1490 (1997)

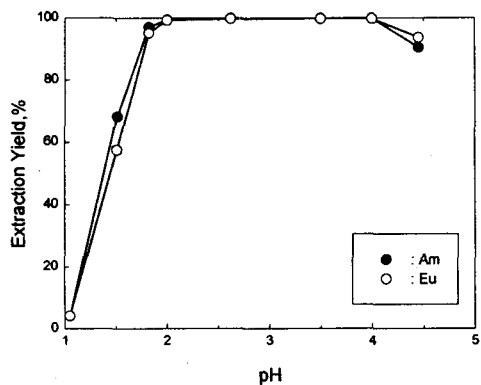


Fig. 1 Extraction yield of Am and Eu with 0.8M Cyanex 301 as a function of pH
Aqueous phase : $[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$, $[\text{Am}] = [\text{Eu}] = \text{tracer}$

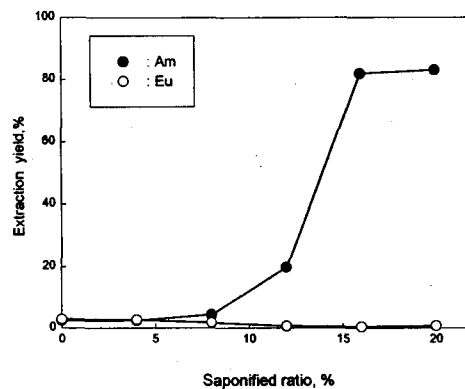


Fig. 2 Dependence of Am and Eu extraction yield with 0.85M Cyanex 301 acid
Aqueous phase : $[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$, $[\text{Eu}] = 0.12\text{M}$

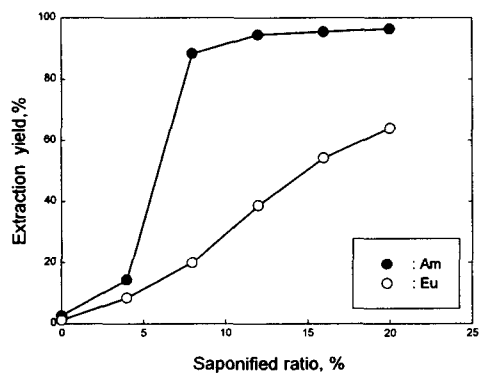


Fig. 3 Dependence of Am and Eu extraction yield with saponification ratio of Cyanex 301 acid
Aqueous phase : $[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$, $[\text{Eu}] = 0.12\text{M}$
Organic phase : 0.8M Cyanex 301/dodecane, octanol = 6.7%

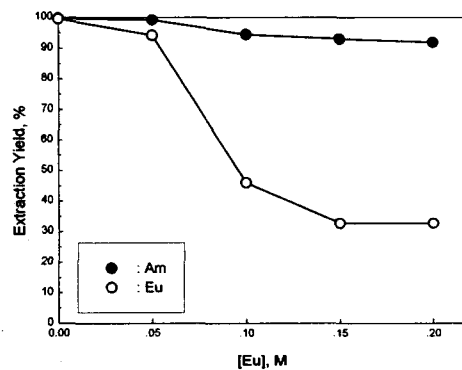


Fig. 4 Extraction yield of Am and Eu with Cyanex 301 as a function of Eu concentration
Aqueous phase : $[\text{Am}] = [\text{Eu}] = \text{tracer}$, $[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$
Organic phase : 16% saponified 0.8M Cyanex 301/dodecane, Octanol=6.7%

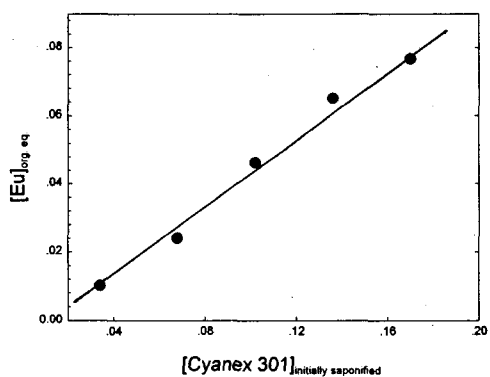


Fig. 5 Variation of the concentration of initially neutralized Cyanex 301 with that of europium(III) extracted in the organic phase at equilibrium

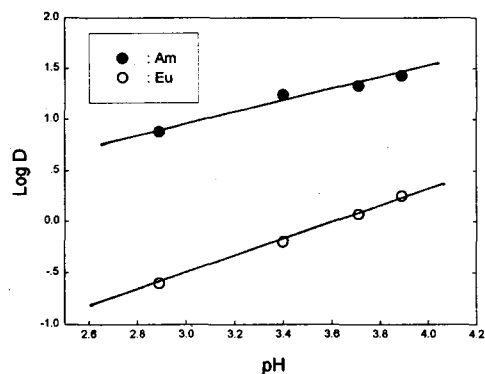


Fig. 6 Distribution coefficients of Am and Eu as a function of pH on the Am/0.12M Eu -0.8M Cyanex 301 system
Aqueous phase : $[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$, Organic phase : octanol = 6.7%