

### 제 3상 방지 DHOA 첨가 DMDBTDMA/NDD에 의한 Am/RE의 공분리

이일희, 임재관, 양한범, 김광욱, 정동용, 문제권  
 한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

본 연구는 자연친화적 고산도 취급 추출제인 DMDBTDMA의 장점을 유지하면서, 희석제로는 통상 사용되고 있는 NDD에, 제 3상 생성을 방지하기 위한 상보조제인 CHON 형의 DHOA가 첨가된 새로운 (DMDBTDMA-DHOA)/NDD계를 개발하여 Am/RE의 공추출 거동을 규명하였다. 이때 DMDBTDMA 및 DHOA는 각각 자체 합성하여 사용하였다.

#### 1. 제 3상 형성

System	Temp. (°C)	DHOA [M]	HNO <sub>3</sub>				
			1~3M	3.5M	4M	4.5M	5M
(DMDBTDMA-xM DHOA)/NDD	40	0	x	x	x	x	o
		0.1~1	x	x	x	x	x
	30	0	x	x	x	o	o
		0.1~1	x	x	x	x	x
DMDBTDMA : [0.4M~0.6M]	25	0	x	x	o	o	o
		<0.3	x	x	x	x	o
		0.5~1	x	x	x	x	x
	20	0	x	o	o	o	o
<0.3		x	x	x	x	o	
		0.5~1	x	x	x	x	x

#### 2. Am/RE 공추출

##### 2.1. DHOA 농도 영향

Fig. 1은 0.5M DMDBTDMA/NDD-5M HNO<sub>3</sub>에서 DHOA의 변화에 따른 각 원소의 분배계수이다. 우선 DHOA 농도 0.3M 이하에서는 유기상 내 제 3상이 형성되었으나, 0.5M 이상에서는 발생하지 않았다. 0.5M DMDBTDMA/NDD의 경우 질산농도 3.5M (25°C)에서부터 온도 1~2°C 감소에 따라 제 3상이 생성되었다가 다시없어지는 등 추출 반응이 매우 불안정함을 고려하여 불 때 질산농도 5M의 취급은 매우 고부적인 결과이다. DHOA 농도 증가에 따라 각 원소의 추출율이 모두 감소하고 있다. 이는 DMDBTDMA에 의한 질산추출에 DHOA에 의한 질산추출이 더해져 Am/RE의 공추출에 이용되어야 할 자유 DMDBTDMA 농도가 감소된 데 기인한다. 기타 Cs 및 Sr은 DMDBTDMA에 대한 이들의 분배계수가 본질적으로 매우 작아 거의 추출되지 않고 있다. Fig. 2는 추출 계 변화에 따른 Am과 Eu의 분배계수로서 DHOA에 의한 Am과 Eu 추출은 질산 농도에 무관하게 거의 3% 이내에서 추출되어, DHOA가 DMDBTDMA의 상보조제로만 작용하지 Am/RE의 추출제로서의 기능은 거의 없는 것 같다. 또한 동일 질산농도에서 DHOA가 첨가되는 경우 추출율이 감소하고 있는데 이는 DMDBTDMA와 DHOA에 의한 질산추출이 더해져 자유 DMDBTDMA 농도가 감소된 데 기인하는 것 같다.

##### 2.2. 질산 농도 영향

Fig. 3은 (0.5M DMDBTDMA+0.5M DHOA)/NDD 추출 계에서 질산농도 변화에 따른 각 원소의 분배계수이다. 질산농도가 증가할수록 Am 및 RE의 추출율이 증가하고 있으며, 추출력은 Am>Ce>Nd>Eu≫Y으로 DMDBTDMA에 대한 Ans(+3) 및 Lns(+3)의 친화도와 유사하며, 특히 Lns(+3)의 경우 원자번호가 증가할수록 DMDBTDMA에 대한 분배계수가 감소하는 경향과 일치하고 있다. 그리고 질산

농도를 3.5M에서 5M 까지 증가시켰는데도 불구하고 DHOA가 첨가되지 않은 경우보다 추출율이 감소하였다.

2.3. 추출 시간 및 추출 온도 영향

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 0.5M DMBDMDMA/NDD-3.5M HNO<sub>3</sub> 및 (0.5M DMBDMDMA+ 0.5M DHOA)/NDD-4.5M HNO<sub>3</sub> 추출 계에서 반응 시간 및 반응 온도에 따른 Am과 Eu의 추출율이다. 반응 시간은 추출 계에 따라 다소 차이가 있으나, 거의 5분 이내 반응이 종결되는 것 같다. 반면에 반응 온도 영향은 온도가 증가함에 따라 모두 추출율이 감소하는 경향을 보이며, DHOA가 첨가된 경우 Am은 20°C에서 약 76%가 추출되는데 반하여 40°C에서는 56%로 약 20% 정도가 감소하고 있어 온도만을 증가시켜 제 3상의 생성을 억제하려고 하면 분리효율 측면에서 매우 비효율적임을 알 수 있다.

2.4. 옥살산과 과산화수소 영향

Fig. 6은 (0.5M DMBDMDMA+0.5M DHOA)/NDD-4.5M HNO<sub>3</sub> 계에서 옥살산 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 Mo, Ru, Fe 및 Am의 추출율이다. Mo와 Ru의 경우 옥살산 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 증가에 따라 추출율이 감소하고 있으나, 친수성 착물 형성은 옥살산이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 보다 더 효과적임을 알 수 있다. 이는 옥살산과 이들 원소 간에 착물 안정화 상수가 상대적으로 높는데 기인한다. 그리고 옥살산 0.3M에서 Mo와 Ru이 각각 5%, 6% 정도가 추출되어 Am/RE와의 공추출을 효과적으로 방지할 수 있을 것으로 보인다. 한편 Fe 또한 옥살산과 비추출성의 착물을 형성하여 옥살산 농도 증가에 따라 추출율이 대폭 감소하고는 있으나, 0.5M에서도 약 38%의 Fe가 추출되고 있다. 그러나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우는 농도 변화에 무관하게 약 90%의 Fe가 추출되고 있다. 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Fe 간에는 비추출성 착물이 형성되지 않음을 보여 주는 것이다. Am 경우는 옥살산이나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 유무에 관계없이 약 66% 정도의 일정한 추출율을 보이고 있어 상기 착화제와는 어떤 착물도 형성하지 않음을 알 수 있다.

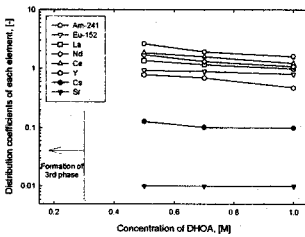


Fig. 1. Distribution coefficients of each element with concentration of DHOA in (0.5M DMBDMDMA+M DHOA)/NDD-5M HNO<sub>3</sub> system.

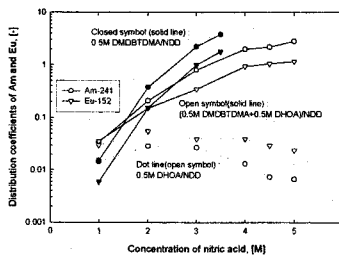


Fig. 2. Distribution coefficients of Am and Eu with concentration of nitric acid in various extractant systems.

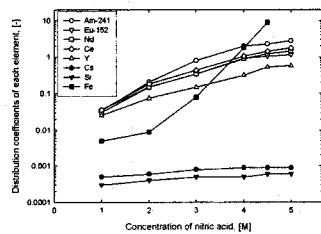


Fig. 3. Distribution coefficients of each element with concentration of nitric acid in (0.5M DMBDMDMA+0.5M DHOA)/NDD-5M HNO<sub>3</sub> system.

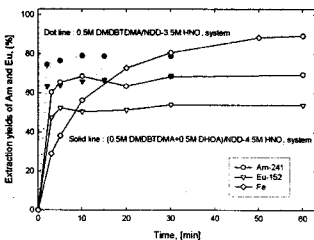


Fig. 4. Extraction yields of Am and Eu with contacting time in different extractant systems.

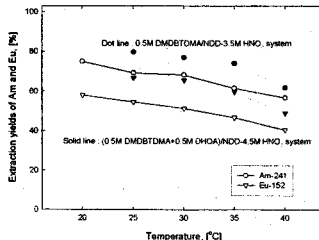


Fig. 5. Extraction yields of Am and Eu with reaction temperature in different extractant systems.

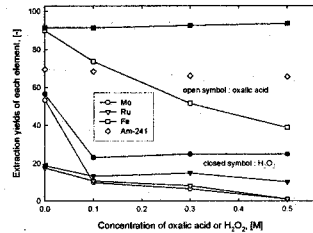


Fig. 6. Extraction yields of each element with concentration of oxalic acid or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at (0.5M DMBDMDMA+0.5M DHOA)/NDD-4.5M HNO<sub>3</sub> system.