

Cyanex 301에 의한 Am(III)과 Eu(III)의 상호분리

양한범[†] · 임재관 · 이일희 · 유재형

한국원자력연구소
(1998년 9월 3일 접수, 1998년 11월 2일 채택)

Mutual Separation of Am(III) and Eu(III) by Solvent Extraction with Cyanex 301

Han-Beom Yang[†], Jae-Gwan Lim, Eil-Hee Lee, and Jae-Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea
(Received September 3, 1998; accepted November 2, 1998)

요약: S 주개원자를 함유한 산성계 추출제인 Cyanex 301를 사용하여 NaNO₃ 매질에서 Am과 Eu의 추출 및 상호분리 거동에 대해 고찰하였다. Cyanex 301에 대한 Eu와 Am의 추출거동은 매우 유사하여 상호 분리할 수 없었으나, Cyanex 301을 8M NaOH로 비누화 처리한 결과 NaNO₃ 매질에서 Eu에 대한 Am의 선택성이 크게 증가하였다. 그리고 Am과 Eu의 상호 분리계수는 Cyanex 301의 비누화율, 수용상의 pH 및 Eu 농도가 높을수록 증가하였다. 비누화 처리하여 얻은 불균일한 Cyanex 301을 균일한 추출제를 얻기 위하여 옥탄올을 첨가하는 전처리 방법을 사용한 경우와 여과 전처리 방법을 사용한 경우 Am과 Eu의 최대 분리계수는 각각 32.3과 930을 얻었다. 그리고 Cyanex 301에 추출된 Am과 Eu은 동일한 역추출 거동을 보였으며, pH 1.3인 1 M NaNO₃ 용액에 의해 96.1%, 그리고 0.05 M DTPA/1.5 M Lactic acid 혼합용액에 의해서 99% 이상 역추출되었다.

Abstract: The present paper describes the solvent extraction behaviors and the mutual separation of Am and Eu by sulphur bearing Cyanex 301 acidic extractant in sodium nitrate solutions. Original Cyanex 301 was not able to separate the Am and Eu because of their similar extraction behaviors. The saponification of commercial Cyanex 301 was performed by small amounts of 8 M NaOH solutions and saponified Cyanex 301 was able to separate of Am from Eu with high selectivity in sodium nitrate aqueous solution. The separation factors ($SF_{Am/Eu}$) were increased with saponified ratio of commercial Cyanex 301, pH of sodium nitrate solution and initial concentration of Eu. To obtain the homogeneous saponified Cyanex 301, heterogeneous saponified Cyanex 301 was treated with addition of octyl alcohol or filtration. The observed $SF_{Am/Eu}$ was 32.3 for the former and 930 for the latter. Finally, the stripping behaviors of Am and Eu were similar and stripping yields showed 96.1% for the 1 M NaNO₃ (pH = 1.3) and 99% for the mixture solution of 0.05 M DTPA and 1.5 M lactic acid.

Key words: Cyanex 301, Solvent Extraction, Am, Eu, Separation

1. 서론

용매추출법으로 방사성폐기물에 함유되어 있는 장수명핵종의 균 분리기술중에서 3가의 악티늄족원소와 란타늄족원소를 상호분리 하는 것은 가장 어려운 분야중의 하나이다. 고준위방사성폐액에 함유되어 있는 악티늄족원소와 란타늄족원소의 함량을 상대적인 무게비로 보면 악티늄족원소는 2% 미만이고 악티늄족원소의 대부분은 Am 인 반면에, 란타늄족원소는 98% 이상을 차지할 뿐만 아니라 란타늄족원소들은 Eu, Sm 등 같이 중성자 흡수 단면적이 매우 크거나 Ce, Nd와 같이 핵분열 생성량이 크므로 장수명핵종을 소멸처리 하기 전에 악티늄족원소, 그중에서도 특히 Am과 란타늄족원소의 상호분리는 필수적으로 요구된다. 그러나 불행하게도 악티늄족원소와 란타늄족원소의 상호분리방법은 이들 원소들간에 화학적 성질이 유사하기 때문에 상당히 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 아직까지도 상호분리기술에 대한 완벽한 해결책을 찾기 위한 연구가 계속되고 있는 실정이다[1].

일반적으로 3가의 악티늄족원소와 란타늄족원소는 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 란타늄족원소의 추출에 적합한 추출제로 사용될 수 있다[2]. 이러한 추출제의 일반적인 결합순위를 보면 O > N > S이므로 O를 함유한 유기인산 계열의 추출제가 가장 효과적인 추출제로 알려져 있다. 3가의 란타늄족원소로부터 Am(III) 상호분리를 위해 많이 연구된 분리기술 중 하나는 추출제로 O 주개원자를 함유한 유기인산 계열의 추출제를 사용하고 란타늄족원소 보다는 Am(III)과 같은 악티늄족원소와 착물을 더 잘 형성하는 착화제인 DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid)를 사용하여 악티늄족원소와 란타늄족원소를 상호분리하는 방법이다[3-5]. 이와 같은 방법중 추출제 HDEHP(di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid)와 착화제인 DTPA를 사용할 경우 란타늄족원소인 Eu(III)와 Am(III)의 상호 분리계수 (separation factor: SF)는 $SF_{Am/Eu} = \sim 100$ 정도이지만, 2차 방사성폐기물 발생량이 많고 일반적으로 2~3 M인 방사성폐액의 질산농도를 0.1 M까지 탈질해야 하는 문제점이 지적되고 있다. 따라서 최근의 연구경향을 보면 DTPA와 같은 착화제를 사용하기 보다는 추출제 자체가 가지고 있는 Am과 같은 악티늄족원소에 대한 선택성을 가진 추출제

[†] 주 저자 (e-mail: nhbyang@nanum.kaeri.re.kr)

에 대한 연구가 더 많이 수행되고 있다. 연구대상 추출제를 보면 O 주개원자를 함유한 유기인산 계열의 추출제 보다는 약한 주개원자인 S와 N과 같은 원자를 함유한 추출제가 란탄족원소 보다는 악티늄족원소인 Am에 대한 선택성이 크다는 사실이 밝혀지고 있다. 따라서 S와 N과 같은 원자를 함유한 추출제인 Cyanex 301 (bis(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[6-9].

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

2. 실험

2.1. 시 약

추출제 Cyanex 301은 순도가 85%인 Fluck 시약을 정제하지 않고 사용하였으며, 그리고 n-dodecane, NaOH, HNO₃는 Merck 제품, Eu(NO₃)₃, Nd(NO₃)₃, DTPA는 Aldrich 제품, lactic acid는 Showa 제품의 특급시약을 사용하였다. ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am 동위원소는 미국의 IPL(Isotope Product Laboratories)에서 구입하였다.

2.2. Cyanex 301의 비누화

Cyanex 301의 비누화 반응은 분액깔대기에 일정량의 Cyanex 301을 취한 후 실험조건에 따라 일정량의 8 M NaOH 용액을 첨가한 후 반응이 완결되도록 충분히 흔들어 준다. 이때 얻어지는 Cyanex 301은 부분적으로 중화된 Cyanex 301이 함유되어 있는 용매로 비누화율을 4~20%로 변화시켰을 때 비누화율의 증가에 비례하여 불균일한 고형성분 생성량도 증가하는 불균일(heterogeneous)한 용매가 얻어졌다. 불균일한 추출제를 균일(homogeneous)한 추출제로 만들기 위하여 다음과 같은 두 가지 방법으로 전처리하여 실험에 사용하였다. 첫째, 불균일한 추출용매를 실험에 사용하는 옥탄을 첨가방법, 둘째, 불균일한 추출제를 여과지(Whatman 42)로 여과하여 얻은 균일한 추출용매를 실험에 사용하는 여과방법이다. 비누화하여 만든 Cyanex 301은 일반적인 용매추출 실험에서 사용하는 추출제와 동일한 방법으로 실험하였다.

2.3. 기 기

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, ²⁴¹Am은 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.

2.4. 실험방법

Am, Eu 및 Np의 분배계수 측정실험은 실험조건 따라 제조한 도데칸(n-dodecane)에 희석시킨 Cyanex 301 추출용매의 유기상과 Eu 및 NaNO₃ 용액의 수용상의 부피비가 1:1이 되도록 유리용기(vial)에 취하고 여기에 추적자(tracer) 농도의 원하는 방사성 동위원소, ¹⁵²Eu 및 ²⁴¹Am를 가한 후 진탕기를 사용하여 충분한

평형이 이루어질 때까지 40분간 추출한 후 이를 방지하여 유기상과 수용상이 분리되도록 한다. 수용상의 pH 조절은 NaOH와 HNO₃로 하였으며, 수용상의 pH는 추출한 후 pH meter(모델: 940)로 측정하였다. ¹⁵²Eu 및 ²⁴¹Am 방사능 분석은 유기상과 수용상중 일정량씩 취하여 액체섬광계수기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cyanex 301의 스펙트럼 측정

3.1.1. IR 스펙트럼

순도가 85%인 상용 시약인 Cyanex 301과 Nd를 추출한 Nd-Cyanex 301 착물의 유기용매를 측정된 IR 스펙트럼에서는 Cyanex 301 추출제에서 볼 수 있는 488 cm⁻¹과 2,431 cm⁻¹에서의 P-S-H 피이크와 830 cm⁻¹의 P=S 피이크가 사라진 스펙트럼이 얻어졌다.

3.1.2. UV-visible 스펙트럼

1 M NaNO₃에 녹인 Nd(NO₃)₃ 수용액, 1 M Cyanex301~0.1 M [Nd]_{org}, 1 M Cyanex 301~0.05 M [Nd]_{org} 유기상에 대해 UV-visible 스펙트럼을 측정된 결과 Nd 용액의 스펙트럼에서는 576 nm에서 전자전이 피이크가 나타났으나 Cyanex 301 유기상에 추출된 Nd 스펙트럼에서는 피이크가 약 10 nm 전이된 576 nm에서 얻어졌다. 이와 같은 현상은 수용상의 Nd 착물보다는 Cyanex 301-Nd 착물의 공유결합성이 더 큰 이유 때문이라고 설명된다[9].

3.2. Cyanex 301의 Am, Eu 추출

비누화(saponification) 또는 정제와 같은 전처리를 하지 않은 시약급 Cyanex 301을 도 데칸에 희석시켜 만든 1 M Cyanex 301 추출제를 사용하여 1 M NaNO₃의 pH를 1.1에서 4.4까지 변화시킨 조건에서 추적자(tracer) 농도의 미량인 Am과 Eu의 추출율을 측정된 결과는 Figure 1과 같다. Figure 1의 결과를 보면 pH < 2 영역에서는 pH가 증가에 비례하여 Am과 Eu의 추출율이 증가하다가 2 < pH < 4 영역에서는 추출율이 99% 이상 일정하게 된다. pH < 2 영역에서 추출율이 작게 나타나는 현상은 Cyanex 301의 pK_a가 2.6 이므로 산성 수용액에서는 Cyanex 301이 금속이온 추출반응 보다는 식 (1)과 같은 양성자 첨가(protonation) 반응이 더 잘 일어나기 때문으로 판단된다[9].



그리고 비누화 또는 정제와 같은 전처리하지 않은 Cyanex 301 추출제를 사용하여 Am과 Eu의 추출 및 상호분리는 pH 변화에 대한 추출거동이 매우 유사한 양상을 보이므로 Am과 Eu의 상호분리는 불가능하다. 이러한 현상은 상용 Cyanex 301의 주성분이 2,4,4-trimethyl pentyl dithiophosphinic acid 외에 여러 가지 불순물이 포함되어 있는데 이들 불순물중 일부 성분이 Am과 Eu의 상호분리에 부정적으로 작용하는데 기인한다고 보고 있다. 이와 같은 설명은 상용 Cyanex 301을 정제하여 실험할 경우에는 Am과 Eu의 상호분리계수가 매우 크다는 사실로 입증된다[1]. 그러나 정제하지 않은 상용 Cyanex 301을 사용하여 Am과 Eu의 상호분리에 사용하기 위해서는 Cyanex 301을 알카리로 처리하여 중화시켜 주면 가능하다고 알려져 있다[1].

비누화 전처리를 하지 않은 Cyanex 301 추출제로 Am과 Eu를 추출할 경우에는 Am과 Eu의 상호분리가 힘든데 비하여 비누화 전처리를 한 Cyanex 301 추출제로 Am과 Eu를 추출할 경우 나타나는 Am과 Eu의 상호분리가 가능한 실험결과(Figure 2, 3)와 비교해 보면 비누화가 Am과 Eu의 상호분리에 중요한 역할을 하고

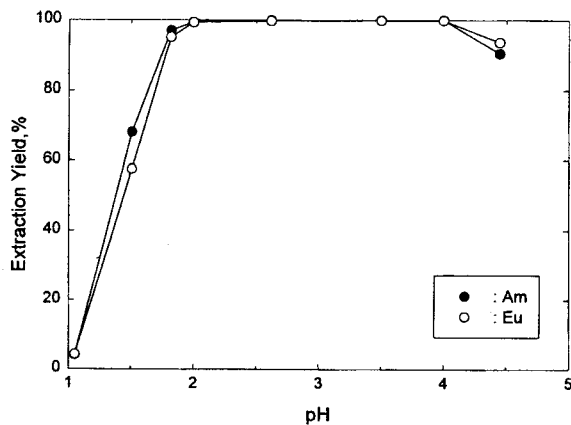


Figure 1. Extraction yield of Am and Eu with 0.8 M Cyanex 301 as a function of pH. Aqueous phase: $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$, $[\text{Am}] = [\text{Eu}] =$ tracer.

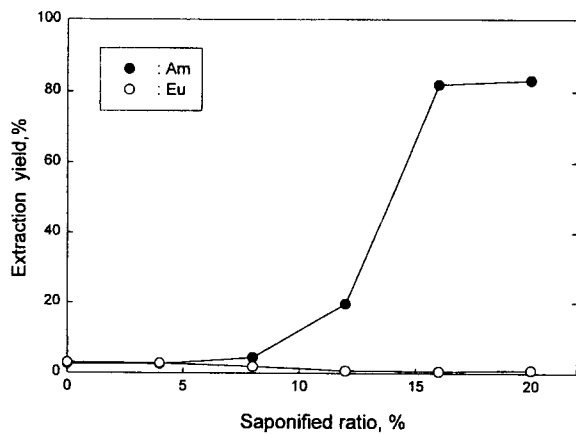


Figure 2. Dependence of Am and Eu extraction yield with 0.8 M Cyanex 301 acid. Aqueous phase: $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$, $[\text{Eu}] = 0.12 \text{ M}$.

있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상이 나타나는 원인은 다음 3.3과 3.4의 비누화 영향에 대해 기술한 바와 같이 Cyanex 301의 Na와 Am^{3+} 과 Eu^{3+} 간의 치환반응이 경쟁적으로 일어날 때 Am^{3+} 이온이 Eu^{3+} 보다는 Cyanex 301과 더 선택적으로 반응하기 때문으로 보인다.

3.3. 여과 전처리한 비누화 Cyanex 301의 Am, Eu 추출

Cyanex 301로 Am과 Eu를 추출한 실험에서 Cyanex 301의 비누화율을 4~20%까지 변화시켰을 때 Am과 Eu의 추출율 변화는 Figure 2와 같다. Figure 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 없으므로 Am과 Eu의 상호 분리계수 또한 급격하게 증가하였다. 그러나 비누화율이 16% 이상에서는 Am과 Eu의 추출율의 변화가 거의 없었다. 그러므로 Cyanex 301의 비누화율은 16%가 최적조건으로 판단된다. 그리고 Figure 2에서 비누화율이 0인 경우의 pH는 1.5였으며 Am과 Eu의 추출율은 2~3%로 매우 낮았다. 이와 같은 실험결과를 Figure 1의 실험결과와 비교하여 보면 추적자농도의 Am과 Eu를 추출할 경우에는 추출율이 높게 나타나지만 (Figure 1) 금속이온, Eu 농도가 0.12 M로 증가되면 Eu 뿐만 아니라 농도 변화가 없는 Am의 추출율도

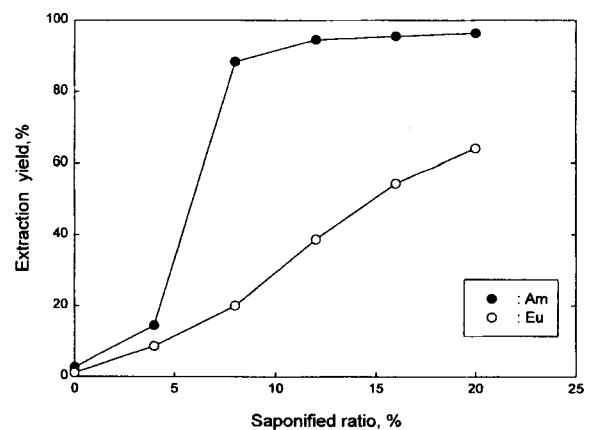


Figure 3. Dependence of Am and Eu extraction yield with saponification ratio of Cyanex 301 acid. Aqueous phase: $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$, $[\text{Eu}] = 0.12 \text{ M}$, Organic phase = 0.8 M Cyanex 301/dodecane, octanol = 6.7%.

동반 하락하는 현상을 보여주고 있다. 0.8 M Cyanex 301의 비누화율이 16%이고 1 M NaNO_3 , pH는 4, Am과 Eu는 추적자 농도, 추출온도 20 °C인 조건에서 $\text{SF}_{\text{Am/Eu}}$ 는 최대 930이었다. 이와 같은 실험결과는 3.4의 옥탄올을 첨가한 Cyanex 301를 사용하여 실험에서 구한 $\text{SF}_{\text{Am/Eu}} = 32.3$ 에 비하여 Am과 Eu의 상호 분리계수 급격하게 증가한 것을 알 수 있다. 비누화시킨 Cyanex 301을 전처리하는 방법에 따라 Am과 Eu의 상호 분리계수가 차이나는 이유 중 하나는 Cyanex 301에 함유되어 있는 유기불순물이 비누화 과정에 관여되어 고형성분을 이루고 이 고형성분은 여과지로 여과하는 과정에서 제거되기 때문이라고 보여진다. Modolo 등이 발표한 자료 [8]에 의하면 정제한 Cyanex 301은 Am(III)에 대한 선택성이 매우 크다는 사실로부터 이와 같은 추론을 생각해 볼 수 있으며 향후 이 부분에 대한 원인규명 연구가 필요하다고 판단된다.

Figure 2에서 가장 중요한 결과는 Cyanex 301을 비누화처리 하면 Am과 Eu의 추출율 또는 분배계수에 차별화가 생기면서 이들 원소간의 상호분리가 가능하다는 사실이다. 이와 같은 현상은 Cyanex 301 분자에 존재하는 약한 주개원자인 "S"는 Eu(III)에 비하여 Am(III)과의 공유결합성이 크게 나타나기 때문에 Am(III)에 대한 선택성이 높게 나타나는 것으로 해석하고 있다[3]. 그리고 수용상의 $[\text{NO}_3^-]$ 음이온 농도가 0.2~2 M인 조건에서 Eu를 추출할 경우에 $[\text{NO}_3^-]$ 에 대한 영향이 나타나지 않았으므로 Eu 추출에 $[\text{NO}_3^-]$ 음이온은 관여되지 않는 것으로 보인다.

3.4. 옥탄올첨가 전처리한 비누화 Cyanex 301의 Am, Eu 추출

3.4.1. 비누화 영향

비누화반응 과정에서 생성된 고형성분을 함유한 Cyanex 301에 고분자량의 알코올인 옥탄올을 첨가한 결과 균일한 상태의 Cyanex 301 용매를 얻을 수 있었다. 이때 비누화율이 16%인 Cyanex 301에 첨가되는 옥탄올의 양을 부피비로 2~10%까지 변화시킨 결과 6% 이상 될 경우에는 육안으로 관찰하였을 때 균일한 상태의 Cyanex 301 용매를 얻을 수 있었다. 그리고 비누화율이 16%인 Cyanex 301에 첨가되는 옥탄올의 양을 2~10%까지 변화시킨 추출제로 추적자 농도인 미량의 Am과 Eu를 추출한 결과 첨가되는 옥탄올의 양과는 무관하게 Am과 Eu이 모두 99% 이상 추출되었다. 그러나 Eu 농도가 0.12 M, 1 M NaNO_3 , 옥탄올 첨가량 6.7%인 조건에서 비누화율 변화에 대한 Am과 Eu의 추출율 변화는 Figure 3과 같이 Cyanex 301의 비누화율에 비례하여 Am은 물론

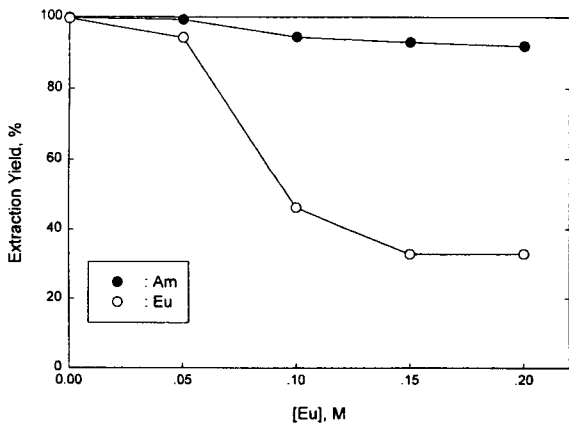


Figure 4. Extraction yield of Am and Eu with Cyanex 301 acid as a function of Eu concentration (Aqueous phase: [Am] = [Eu] = tracer, [NaNO₃] = 1 M, Organic phase: 16% saponified 0.8 M Cyanex 301/dodecane; Octanol = 6.7%).

Eu도 급격히 증가하였다. Eu 농도 0.2 M, 0.8 M Cyanex 301의 비누화율이 16%이고 옥탄올 함량이 6.7%, 1 M NaNO₃, 추출온도 20 °C인 조건에서 Am과 Eu의 상호분리계수, Am과 Eu의 상호 분리계수, SF_{Am/Eu}는 32.3이었다. 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.

3.4.2. Eu 농도 영향

옥탄올 함량이 6.7%이고 16% 비누화시킨 0.8 M Cyanex 301로 1 M NaNO₃의 수용상에 함유된 Eu 농도를 0.05~0.2 M까지 변화시켰을 때 Am과 Eu의 추출율 변화를 Figure 4에 나타내었다. Am과 Eu를 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.

3.4.3. Cyanex 301 농도 영향

²⁴¹Am, ¹⁵²Eu은 추적자 농도이고 Cyanex 301 농도를 0.02 M부터 0.2 M까지 변화시켰을 때 ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu의 추출율은 99% 이상 되었으며 Cyanex 301 농도변화에 대한 영향을 받지 않았다. 그러나 비누화시켜 만든 Cyanex 301 추출제로 Eu를 추출할 경우에 추출된 Eu는 [Eu] 대 [Cyanex 301]를 몰농도의 비로 도시하면 Figure 5와 같다. 이때 Figure 5의 기울기를 계산하면 비누화된 Cyanex 301 몰농도의 1/3에 해당하였다. 이와 같은 실험결과는 다른 란탄족원소인 La, Eu, Dy, Er에 대해서도 적용된다고 보고된 바 있다[5].

3.4.4. pH 영향

몰 농도비로 8~20%까지 비누화시킨 0.8 M Cyanex 301(옥탄올 첨가량, 6.7 vol. %)를 사용하여 1 M NaNO₃ 매질에서 미량 농도의 Am과 0.12 M Eu를 20 °C에서 추출한 후 수용상의 pH와 Am과 Eu 분배계수를 측정된 실험결과를 log D 대 pH에 대하여 도

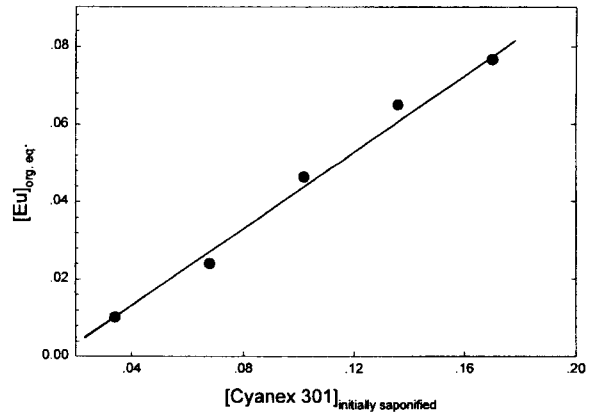


Figure 5. Variation of the concentration of initially neutralized Cyanex 301 with that of europium(III) extracted in the organic phase at equilibrium.

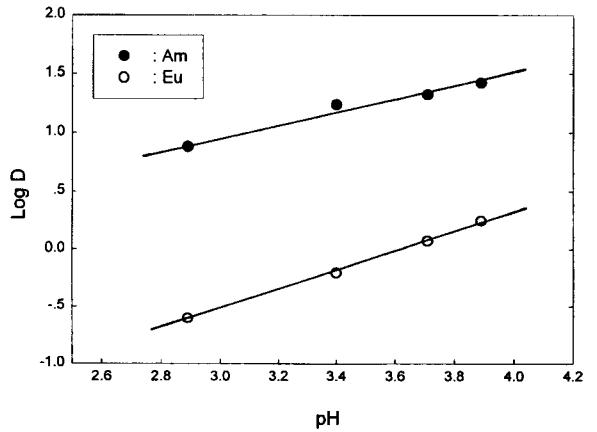
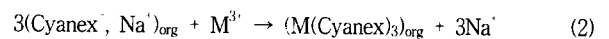


Figure 6. Distribution coefficients of Am and Eu as a function of pH on the Am/0.12 M Eu-0.8 M Cyanex 301 system. Aqueous phase: [NaNO₃] = 1 M, Organic phase: octanol = 6.7%.

시하면 Figure 6과 같다. 추출 수용액의 pH가 2.9~3.8 범위에서 Am, Eu의 log D값이 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 추적자 농도의 Am과 Eu를 추출할 때 얻어지는 기울기 3보다 훨씬 작았으며[3] 이는 Cyanex 301의 비누화와 첨가한 옥탄올 및 Eu 농도의 영향으로 보인다. 일반적으로 비누화시킨 Cyanex 301에 의한 금속이온의 추출(M³⁺)은 다음 반응식과 같이 나트륨과 치환반응이 경쟁적으로 일어난다[9].



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.

3.4.5. 역추출

Cyanex 301에 추출된 Am과 Eu의 역추출제로 Am의 후속 정제 과정이 용이한 NaNO_3 을 선택하여 역추출하였다. pH가 1.3~4인 1 M NaNO_3 용액으로 1회 역추출하였을 때 Am과 Eu의 역추출거동이 매우 유사하여 동일한 역추출율을 보였으며, Am과 Eu의 역추출율은 pH 1.3일 때 96.1%, pH 2.0일 때 27.0%, pH 2.5일 때 5.8%, pH 3.0일 때 3.7%, pH 4.0일 때 2.3%였다. 그리고 또 다른 역추출제로 DTPA를 선정하였는데 DTPA는 서론에서도 언급한 바와 같이 악티늄족원소와 착물을 더 잘 형성하는 착화제로서 Eu에 비하여 Am에 대해 나타나는 선택적 역추출 현상[3]을 이용하여 Am의 역추출과 더불어 Am의 정제효과도 기대하면서 0.05 M DTPA/1.5 M Lactic acid (pH=1~4) 혼합용액으로 실험한 결과 역추출용액의 pH 변화와 무관하게 Am과 Eu의 역추출은 모두 99% 이상 되었다. 그러나 불행하게도 Am의 역추출은 잘 되었으나 기대하였던 Am의 선택적 역추출에 의한 정제효과는 본 실험조건에서는 나타나지 않았으며 그 원인규명에 대한 실험이 요구된다.

4. 결 론

1) 전처리하지 않은 상용 Cyanex 301을 사용하여 pH가 1~4인 NaNO_3 수용액에서 Am과 Eu를 추출할 때, 이들 두 원소의 추출거동이 매우 유사하므로 Am과 Eu의 상호분리는 불가능하였다. 그러나 동일한 실험조건에서 전처리방법으로 Cyanex 301을 비누화시켜 추출할 경우 Am과 Eu의 상호분리가 가능하였다. 비누화처리하여 얻은 불균일한 Cyanex 301을 균일한 상태로 만들기 위한 여과지를 사용하는 여과방법과 고분자량의 알코올인 옥탄올을 첨가하는 방법을 사용하였다.

2) 옥탄올 첨가방법은 0.8M Cyanex 301의 비누화율이 16%이고 옥탄올 함량이 6.7%, 1 M NaNO_3 , Am은 추적자 농도, Eu 농도 0.2 M, pH는 4, 추출온도 20 °C인 조건에서 Am과 Eu의 상호분리 계수, $SF_{Am/Eu}$ 는 32.3이었다.

3) 여과방법의 경우 0.8M Cyanex 301의 비누화율이 16%이고 1 M NaNO_3 , pH는 4, Am은 추적자 농도, Eu 농도 0.2 M, 추출온도 20 °C인 조건에서 $SF_{Am/Eu}$ 는 최대 930이었다.

4) 수용상의 pH가 2.9~4인 영역에서 pH가 증가할수록 Am과 Eu의 추출율 및 상호분리계수는 모두 증가하였다.

5) Eu 농도가 증가할수록 분배계수는 감소하지만 Am과 Eu의 상호분리계수는 증가하였으며, Eu가 과량으로 존재할 때 Am에 대한 선택적 추출성이 매우 높았다.

6) Cyanex 301에 추출된 Am과 Eu은 pH가 1.3인 1 M NaNO_3 용액에 의해 96.1%, 그리고 0.05 M DTPA/1.5 M Lactic acid 혼합용액에 의해서 99% 이상 역추출되었다.

참 고 문 헌

1. Partitioning and transmutation expert group of NEA(Ed.), "Status and assessment report on actinide and fission product partitioning and transmutation", final draft, June, NEA/PTS/DOC(98)4(1998).
2. J. Rydberg, C. Musikas and G. R. Choppin (Eds), "Principle and practices of solvent extraction", Marcel Dekker Inc., New York (1992).
3. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo and H. S. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 153(1996).
4. H. B. Yang, J. K. Lim, and J. H. Yoo, "Partitioning of minor actinides from rare earths by solvent extraction with DEHPA", 4th OECD/NEA International exchange meeting on partitioning and transmutation technology, Sept. 11-14, Mito, Japan (1996).
5. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. K. Kim, J. S. Kim and J. H. Yoo, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 1006(1997).
6. Y. Zhu, J. Chen, and R. Jiao, *Solvent Extr. & Ion Exch.*, **14**, 61(1996).
7. Y. Zhu, J. Chen, and R. Jiao, Global 97, Intern. Conf. on Future Nuclear Systems, Yokohama, Japan, Oct. 5-10, 581 (1997).
8. G. Modolo and R. Odoj, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **228**, 83 (1998).
9. C. Hill, C. Madic, P. Baron, M. Ozawa, and Y. Tanaka, Global 97, Intern. Conf. on Future Nuclear Systems, Yokohama, Japan, Oct. 5-10, 1490(1997).