

## Selective Separation of Actinide(III) by a nPr-BTP/nitrobenzene Extraction System

nPr-BTP/nitrobenzene 추출 계에 의한 악티나이드(III)의 선택적 분리

Eil-Hee Lee, Jae-Kwan Lim, Dong-Yong Chung, Han-Beom Yang and Kwang-Wook Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon

[nehlee@kaeri.re.kr](mailto:nehlee@kaeri.re.kr)

이일희, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received August 6, 2007 / Approved October 29, 2007)

### Abstract

A selective separation of Actinide(III) by a nPr-BTP/nitrobenzene extraction system was studied. The nPr-BTP (2,6-Bis-(5,6-n-propyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine) of an environmentally friendly CHN type was self-synthesized and its compatibility with diluent and stability with nitric acid were investigated. At the 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> and O/A=2, extraction yields of Am used as a representative of Actinide(III) and Eu were about 85% and 8%, respectively, and the other RE elements such as Nd, Ce and Y were extracted less than 3% (separation factor of Am and Eu was about 60). Thus, there were no problems in the selective extraction of Actinide(III) from RE. The stripping yield of Am with 0.05M HNO<sub>3</sub> at O/A=1, however, was about 43% and the maximum stripping yield was 65% at O/A=0.3. It is necessary to develop the stripping system including the stripping agent instead of nitric acid solution.

---

**Key words** : Actinide(III), Rare Earth elements, BTP(Bis triazinyl pyridine), Solvent extraction, Selective separation,

### 요약

본 연구는 nPr-BTP/nitrobenzene 추출 계에 의한 악티나이드(III)의 선택적 분리로, 우선 자연친화적 CHN 형의 nPr-BTP (2,6-Bis-(5,6-n-propyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine)를 합성하

고, 이의 희석제에 대한 용해성 및 질산에 대한 안정성 등을 평가하였다. 악티나이드(III)의 대표원소로는 Am을 선정하였으며, 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub>, O/A=2의 조건에서 Am은 약 85%, RE 원소는 Eu가 8%, 기타 Nd, Ce, Y 등은 3% 이하가 추출되어 (이때 Am/Eu의 상호분리 계수 약 60 정도) 악티나이드(III)의 선택적 추출에는 별 문제가 없을 것으로 판단되었다. 그러나 Am의 역추출의 경우 0.05M 질산 용액으로 O/A=1 에서 약 43%가 역추출 되었으며, O/A=0.3에서도 65% 정도만이 역추출 되어 질산 이외의 다른 역추출제의 개발이 요구되고 있다.

**중심단어** : 악티나이드(III), 희토류원소, BTP추출제, 용매추출, 선택적분리

## I. 서론

고준위 폐기물 (HLW : High-Level radioactive Waste)에는 미량의 U (Uranium)과 Pu (Plutonium), Np (Neptunium), Am (Americium), Cm (Curium) 등의 장수명 핵종이 함유되어 있다. 이중 산화가 +3가의 악티나이드 (이후 An(III)으로 표기)인 Am, Cm 등과 RE 원소(Rare earth elements)와의 상호 분리는 RE 원소가 총 핵분열생성물 (FP : Fission Product)의 약 1/3 정도로, An(III) 보다 과량 (약 60배 정도) 함유되어 있어 HLW의 부피 감용화 차원에서 개발되어야 할 중요한 분리 기술 중의 하나이다 [1,2]. 그러나 An(III)과 RE 원소는 유사한 화학적 성질로 인하여 이의 상호분리가 매우 힘들어 이에 대한 많은 연구가 수행되었음에도 불구하고 아직도 확립된 기술이 없는 실정이다.

지금까지의 An(III)와 RE의 분리법으로는 용매추출법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 등 다양한 방법이 제시되고 있으나 [1,2], 주로 용매 추출법에 근간을 두고 있으며, 일반적으로는 An(III)나 또는 RE와 함께 형성된 복합체의 결합 강도의 차이나 또는 복합체의 배위 결합의 세기를 이용하여 분리를 수행하고 있다. 전자는 주로 산소 형태의 hard donor를 이용하는 것으로 복합체 안정도가 이온의 상호작용에 기초하기 때문에 An(III)와 RE를 상호 분리하기가 어렵다. 반면에 후자는 soft donor를 이용하는 것으로 soft Cl<sup>-</sup>donor는 부식성과 고농도의 Cl<sup>-</sup> 사용에 따른 문제점 등으로 이용하기가 어렵고, di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric

acid와 같은 S 주개 (sulfur donor)는 0.05M의 질산에서 Am과 Eu를 효과적으로 분리할 수 있으나 화학적 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 그리고 N-heterocyclic donor는 Am과 Eu의 분리는 양호하나 수용상 내 pH가 높기 때문에 공학적 조건에 부적합한 것으로 알려져 있다. 마지막으로 S 주개 화합물 보다 화학적 안정성이 우수한 것으로 알려진 질소 주개 (soft N donor) 화합물로 TPTZ (2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine)와 BTP (bis triazinyl pyridine) 등이 있으나 [3-8], 현재는 고산도 (약 2M 질산)에서도 An(III)에 대한 선택성이 우수하고, An(III)의 추출 시간 내 평형에 도달하며, 대규모 합성이 용이한 BTP를 중심으로 활발한 연구가 진행되고 있다. 또한 BTP는 자연 친화적 CHN형의 추출제로 최종 사용 후 소각 처리 (incineration)가 가능하여 (C, H, N로 분해), 2차 폐기물의 발생량을 최소화 시킬 수 있다 [5-8].

본 연구는 BTP 유도체 중 하나인 nPr-BTP (2,6-Bis-(5,6-n-propyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine)를 자체적으로 합성하여 [9] 이에 의한 An(III)의 선택적 추출 거동을 규명하였다. 실험은 우선 합성한 nPr-BTP에 대한 다양한 희석제에서의 용해성과 질산에서의 안정성을 검토하여 적용할 추출 계를 선정하고, 이 추출 계에 의한 질산의 추출 특성을 파악한다. 그런 다음 다성분 계에서 조업 변수 (산도, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도, nPr-BTP 농도, 온도, O/A 비 등)에 따른 Am (An(III)의 대표원소)과 RE 원소의 추출 특성 및 공존 원소의 거동 파악, 그리고 추출된 Am과 RE의 역추출 특성 등을 규명한다.

## II. 실험

### 가. 모의용액 제조

모의 용액은 본 연구의 주 관심 대상 핵종인 An(III)의 대표원소로 Am을, RE(III)의 대표원소로는 Ce (Cerium), Nd (Neodymium), Eu (Europium), Y (Yttrium) 등을, 그리고 용매추출 공정 전반에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 Mo (Molybdenum), Fe (Iron) 등을 선정하여 제조하였다. 용액 제조 시 사용된 모든 시약 (Mo)를 제외하고는 모두 질산염 형태, Junsei 제품은 모두 Aldrich 제품의 특급 시약으로 추가 정제 과정 없이 직접 사용하였다. 그리고 Am과 Eu의 방사성 동위원소는 미국의 IPL (Isotope Product Lab.)에서 2M 질산에 용해되어 있는 Am-241과 Eu-152 각각 구입하여 사용하였다. 그리고 추출 용매는 자체 합성한 nPr-BTP (순도 99%)에 희석제로 nitrobenzene을 혼합하여, 추출 조건의 질산 용액과 평형상태가 되도록 분액깔때기에서 진탕하여 선 평형 시킨 다음 상 분리하여 준비하였다. Table 1은 모의 용액 내 각 원소의 농도 조성이다.

### 나. 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 상온에서 수행하였다. 방법으로는 ① Am, RE의 추출은 20ml vial에 미리 제조한 모의용액과 추출제인 nPr-BTP/nitrobenzen (이후 nPr-BTP로 표기)을, ② Am의 역추출은 0.1M nPr-BTP-1M HNO<sub>3</sub> 계의 부하 유기상 (loaded organic phase)과 저산도 질산 용액을 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 이를 온도와 시간 조절기가 부착된 진탕기(dry air bath shaker, 국제과학, model: 36-sin-100)을 이용하여, 약 60분간 진탕하여 완전

**Table 1. Chemical composition of simulated HLW solution**

Element	Compound	Concentration, (ppm)
Am	Am-241	Tracer
Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	384
Nd	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	1,050
Eu	Eu-152	Tracer
	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O	37
Y	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 4H <sub>2</sub> O	55
Mo	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> 4H <sub>2</sub> O	24
Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	22

히 평형이 이루어지도록 한다. 그런 후 20분 간 정치 (settling)하고, 상 분리하여 수용상에 존재하는 금속 이온 및 수소 이온(H<sup>+</sup>)의 농도를 분석하여 수행한다. 이때 유기상에 있는 금속이온 및 수소이온의 농도는 물질수지 식에 의해 계산하였다.

### 다. 분석

방사성 동위원소인 Am-241, Eu-152의 농도 분석은 MCA (multichannel analyzer, Model: OXFORD TC702, HPGe detector)를 이용하여, Ce, Nd, Eu, Y, Mo, Fe 등의 농도는 ICP (Inductive Coupled Plasma Spectrophotometer, Model : ISA Jobin-Yvon JY 50P and JY 38 Plus)를 이용하여 각각 분석하였다. 그리고 수용상 내 질산농도 분석은 0.1N NaOH 표준 용액을 적정 용액으로 이용하여 자동적정 분석기 (model: Metrohm 716 DMS Titrino)로 각각 수소이온 농도를 분석하여 측정하였다. 한편 추출 분배계수 (Distribution coefficient), 추출률 (Extraction yield) 및 역추출률 (Stripping yield)은 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 원소의 농도를 분석하여 다음 식에 의해 각각 계산하였다.

$$D = C_{org.}/C_{Aq.}, \quad E(\%) = 100 \times RD/(1+RD), \\ S(\%) = 100 - E$$

여기서 C<sub>org.</sub> 및 C<sub>Aq.</sub>는 각각 유기상 및 수용상에서의 각 원소의 농도(mol/L)이고, R은 O/A (유기상 부피/수용상 부피) 비(ratio)를 의미한다.

## III. 실험 결과 및 고찰

### 가. nPr-BTP의 희석제 용해성 및 질산 안정성

nPr-BTP에 의한 Am의 선택적 추출에서 우선적으로 고려하여야 할 사항은 자체 합성한 nPr-BTP의 희석제에 대한 용해성 및 질산에서의 안정성 여부이다. Table 2에는 각 희석제에 따른 nPr-BTP의 용해 정도와 0.04M nPr-BTP/x diluent-1M HNO<sub>3</sub> 계에서의 Am 추출률 및 Am/Eu의 상호분리 계수 (separation factor, SF=D<sub>Am</sub>/D<sub>Eu</sub>)를 나타내었다.

**Table 2. Influence of various diluents on the extraction of Am and Eu in 0.04M nPr-BTP/x diluent-1M HNO<sub>3</sub> system.**

	Octanol			Decanol	t-Butylbenzene	Nitrobenzene	Dodecane
	20%	50%	100%				
용해도	△	△	O	△	△	O	×
D <sub>Am</sub>			< 0.05			0.49	
D <sub>Eu</sub>			< 0.01			0.027	
SF			약 5			약 18	

O : 완전용해 △ : 부분용해 × : 불용해

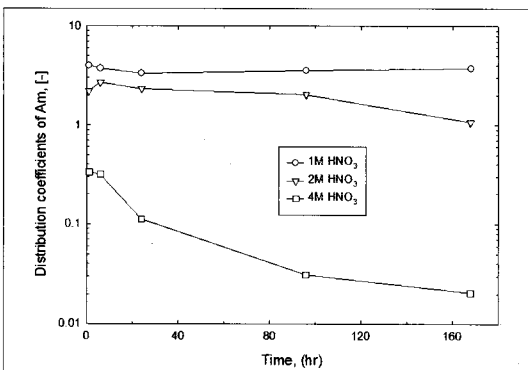
nPr-BTP의 용해성은 방향족 화합물 중 양성자성 용매 (protonic solvent)인 octanol, decanol과 저극성 용매(low polar solvent)인 t-Butylbenzene에는 부분적으로 용해되었으며, 100% octanol의 경우 nPr-BTP가 거의 용해되었으나, 1일 경과 후에 침전물이 재생성 됨을 보여 주었다. 이때 Am의 추출률은 5% 이하 ( $D_{Am} < 0.05$ ) 였고 Am/Eu의 상호분리 계수 (SF)는 약 5 정도였다. 그러나 다른 방향족 화합물인 nitrobenzene의 경우는 Am의 추출능 ( $D_{Am}=0.49$ )과 선택도 (SF=18)가 100% octanol 보다 급격히 증가되었는데 이는 nitrobenzene이 극성 용매로 강력한 용매화 (solvation) 반응을 하는데 기인하는 것 같다. 한편 지방족 화합물인 docecane의 경우는 nPr-BTP가 전혀 용해되지 않았다. 따라서 본 연구는 추출제로 nPr-BTP/nitrobenzene을 선정하였다.

한편 nPr-BTP의 질산에서의 안정성은 Fig. 1 에서 보는바와 nPr-BTP와 질산 용액과의 접촉 시간에 따른 Am의 추출률로서 나타내었다. 1M HNO<sub>3</sub>에서는 1주일이 경과된 후에도 Am의 추출률이 변함없

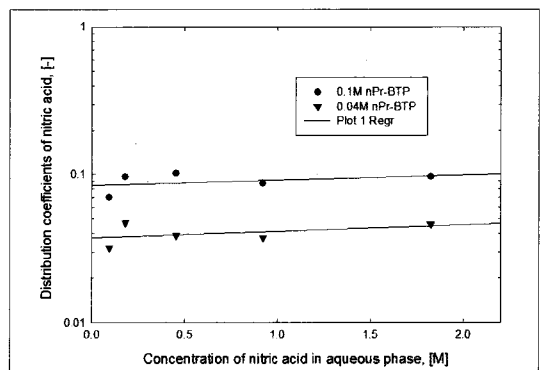
이 거의 안정하였으나, 2M HNO<sub>3</sub>의 경우는 4일 이후부터, 4M HNO<sub>3</sub>의 경우는 6시간 이후부터 질산에 의한 가수분해로 nPr-BTP의 안정성이 상실되어 Am의 추출률이 감소함을 알 수 있다. 이는 0.02M nPr-BTP/nitrobenzene 경우 1M 질산에서는 10일이 경과 되어도  $D_{Am}$ 의 변화가 거의 없다는 Hill의 결과 [5]와 유사하다.

**나. 질산 추출**

Fig. 2는 초기 질산 농도 변화에 따른 질산의 추출 분배계수이다. 질산 농도가 증가 할수록 다소 증가하는 것 같으나 증가 폭이 거의 실험 오차 범위에 있어 질산 농도에 별 영향이 없는 것 같다. 그리고 질산의 분배계수 ( $D_{HNO_3}$ )는 0.1M nPr-BTP의 경우 0.1 정도, 0.04M nPr-BTP의 경우는 0.04 정도로 nPr-BTP의 농도에 직접적으로 비례하는  $D_{HNO_3} = k \cdot [BTP]$ 로 표현될 수 있다. 여기서  $k = 1 \text{ L/mol}$  이다. 이외에도 0.1M 이상의 nPr-BTP를 사용할 시 상당량의 질산이 유기상으로 추출 (0.1M nPr-BTP의 경우 약 9% 정도 추출) 되기 때문에 수용상 내 질산 농도를 정확히 제



**Fig.1. Distribution coefficients of Am with aging time in 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-xM HNO<sub>3</sub> system.**



**Fig.2. Distribution coefficients of nitric acid with concentration of nitric acid in xM nPr-BTP/nitrobenzene system.**

어하기 위해서는 추출 전에 반드시 실험 조건의 질산과 선풍형 시켜야 함을 알 수 있다.

### 다. Am 선택적 추출

#### ① 단일 성분계

##### - 질산 농도, nPr-BTP 농도 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도 영향

Fig. 3은 0.1M nPr-BTP-xM HNO<sub>3</sub> 추출 계에서 수용상 내 질산 농도 변화에 따른 Am과 Eu의 분배계수이다. 질산 농도가 증가할수록 Am 및 Eu의 추출률이 증가하고 있으며 약 1M~2M을 분기점으로 다시 감소하고 있다. 이는 질산 농도 증가(3M 이상)에 따른 BTP의 가수분해로 안정성이 떨어진 데 기인하는 것 같으며 0.02M nPr-BTP/(70% TPH-30% octanol)의 경우 약 0.8M 질산까지는 D<sub>Am</sub>이 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 Hill의 결과 [5]와 비슷한 경향이다.

Fig. 4는 xM nPr-BTP-1M HNO<sub>3</sub> 추출 계에서 nPr-BTP 농도 변화에 따른 Am, Eu의 분배계수를 log-log 함수로 나타낸 것이다. nPr-BTP 농도 증가에 따라 증가하고 있으며, 기울기(slope)는 Am=2.08, Eu=1.87로 약 2 정도였다. 이는 xM nPr-BTP/(80% TPH-20% octanol)-1M HNO<sub>3</sub> 계에서 기울기가 Am=2.8±0.1, Eu=2.7±0.1로 발표 Charbonnel의 결과 [10,11] 보다 적은 값으로 본 연구 계가 희석제로 nitrobenzene을 사용함에 기인하는 것 같으며, Am이 2개의 BTP와 착물을 형성하여 추출됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 각각 0.1M nPr-BTP-0.1M HNO<sub>3</sub>과 0.1M

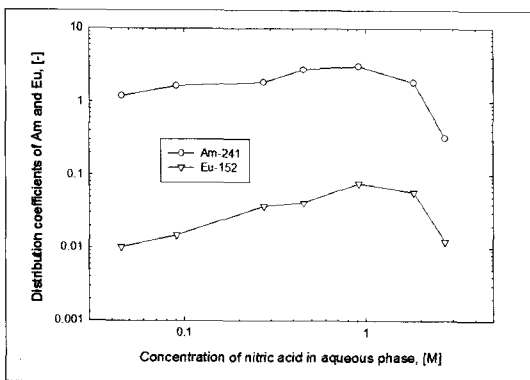


Fig.3. Distribution coefficients of Am and Eu with concentration of nitric acid in 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-xM HNO<sub>3</sub> system.

nPr-BTP-1M HNO<sub>3</sub> 추출 계에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 농도 변화 (NaNO<sub>3</sub>를 첨가하여 조정)에 따른 Am, Eu의 분배계수를 log-log 함수로 나타낸 것이다. Am과 Eu 모두 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도 증가에 따라 증가하고 있어 nPr-BTP에 의한 추출이 용매화 반응으로 추출됨을 알 수 있다. 이때 기울기는 0.1M 질산의 경우 Am=0.96, Eu=0.76이고, 1M 질산의 경우는 Am=0.85, Eu=1.12로 약 1 정도였다. 이는 0.01M iBu-BTP/(80% TPH-20% octanol) 계에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 2M 까지 변화시켜 기울기가 Am=2.85, Eu=2.89로 발표한 Hill의 결과 [6]와 0.04M nPr-BTP/(70% TPH-30% octanol) 계의 경우 질산 농도 0.45M 이하에서는 Am=1.8, Eu=1.7의 기울기를 가지며, 질산 농도 1M 정도에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도에 별 영향이 없는 것으로 발표한 Rat의 결과 [12]와는 차이가 나지만, 본 연구 계에서는 Am

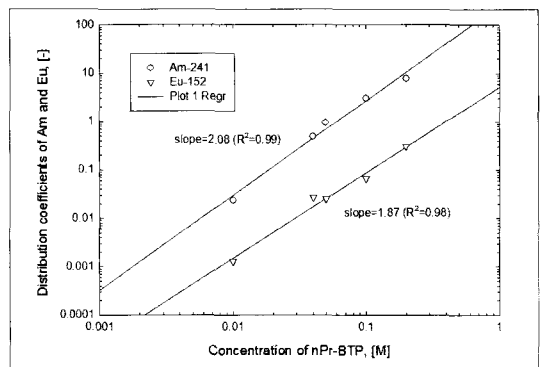


Fig.4. Distribution coefficients of Am and Eu with concentration of nPr-BTP in xM nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> system.

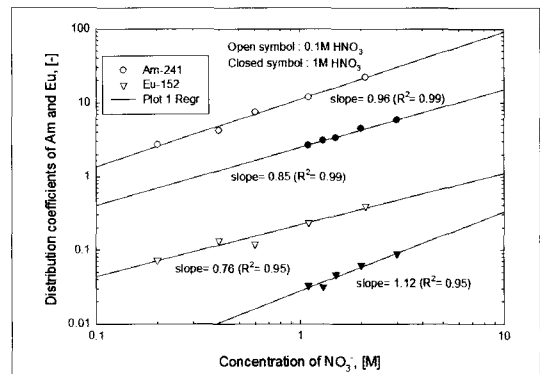


Fig.5. Distribution coefficients of Am and Eu with concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-xM HNO<sub>3</sub> system.

과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 가 1: 1로 착물을 형성함을 알 수 있다.

**- 온도, 추출 시간 및 정치 시간 영향**

Fig. 6은 0.1M nPr-BTP-1M HNO<sub>3</sub> 계에서 반응 온도에 따른 Am과 Eu의 추출률이다. 온도가 증가함에 따라 모두 추출률이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이때 기울기는 Am=1,407, Eu=835로, 엔탈피(ΔH)와 평형 상수(K) 간의 Vant Hoff 관계식 즉,  $d \ln K/dT = -\Delta H/RT^2$  으로부터 Am과 Eu의 겉보기(apparent) 엔탈피는 ΔH<sub>Am</sub> = -26.9kJ/mol, ΔH<sub>Eu</sub> = -15.9kJ/mol 이다. 이는 nPr-BTP에 의한 Am과 Eu의 추출 시 ΔH<sub>Am</sub> = -47 ± 3kJ/mol, ΔH<sub>Eu</sub> = -31 ± 6kJ/mol의 음수 값을 갖는 Charbonnel의 결과 [11]보다 다소 작은 값이지만 엔탈피 항에 의해 제어되는 발열 반응으로, 각각 온도 증가에 따라 분배계수가 감소하는 경향은 일치하고 있다.

Fig. 7은 0.1M nPr-BTP-1M HNO<sub>3</sub> 계에서 추출 시간 및 추출 후 정치 시간에 따른 Am과 Eu의 추출률을 나타내고 있다. 추출 시간은 Am, Eu 간에 다소 차이는 있으나 평형에 도달하는 시간은 약 30분 이상이 소요되고 있다. 반면에 정치 시간은 추출 후 10분 이내에서는 현탁액(emulsion)으로 존재하고 있었고 10분 이상이 경과된 후야야 상분리가 이루어 질 수 있으며, 10분 이상에서의 Am과 Eu의 추출률은 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이로부터 추출 시간은 60분, 추출 후 정치 시간은 20분으로 고정하여 수행하였다.

**② 다성분 계 추출**

일반적으로 An(III)의 공추출 기준은 실제 HLW의

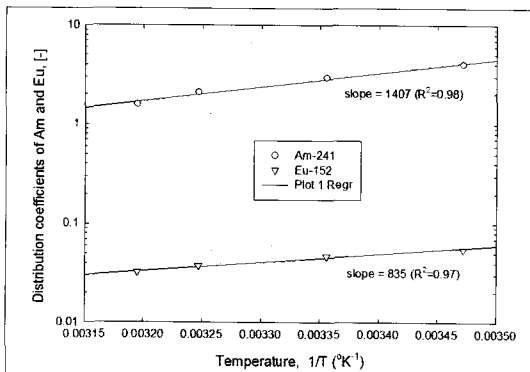


Fig.6. Distribution coefficients of Am and Eu with temperature in 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> system.

처분 시 잠재적 위험성을 최소화하기 위해서 HLW로부터 분리계수 약 100 이상을 요구하고 있으나 [13], 본 연구는 1단 기준 추출률 80% 이상(D<sub>M</sub> ≥ 4)를 기준으로 하였다. 이는 연속식 다단 추출의 경우 3~4단을 거치면 99% 이상 추출할 수 있기 때문이다.

Fig. 8은 0.1M nPr-BTP-1M HNO<sub>3</sub> 계에서 O/A 비 변화에 따른 Am, Eu의 추출률이며, 작은 그림은 O/A=1에서 추출한 각 원소의 추출률을 나타내고 있다. O/A 비 증가에 따라 추출률이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있으며 이는 O/A 비 증가에 따라 nPr-BTP의 농도가 증가된 데 기인한 것으로 동일 상비에서 nPr-BTP의 농도를 증가시켜 주는 것과 같은 효과를 나타낸다. 그리고 O/A=2에서 약 85%의 Am과 약 8%의 Eu (기타 Ce, Nd, Y 등은 3% 이하)가 추출되었으며, 이때 Am/Eu의 상호분리 계수는 60 정도로 Am을 RE 원소로부터 효과적으로 분리할 수 있

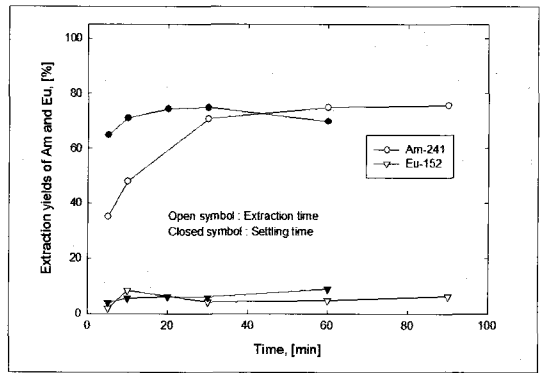


Fig.7. Extraction yields of Am and Eu with time of extraction and settling in 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> system.

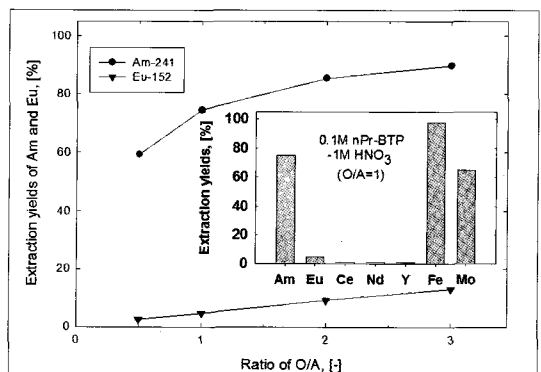


Fig.8. Extraction yields of Am and Eu with ratio of O/A in 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> system.

다. 한편 Fe, Mo 등은 nPr-BTP에 대한 분배계수가 높아 (Fe는 약 98%, Mo는 약 65% 추출) Am과 같이 공추출 할 것으로 판단되며, Am의 제염도를 높이기 위해서는 Am의 추출 전에 이들 핵종을 미리 제거하거나, 역추출 단계에서 Am과 공역추출이 되지 않는 조건을 설정하는 것이 필요하다. 그러나 BTP 추출제가 An(III)/RE가 일차 공분리된 혼합 용액으로부터 An(III)만을 선택적으로 추출 분리하려는 SANEX (selective actinide extraction)의 기본 추출제 [14-16] 임을 고려하여 볼 때 An(III)의 역추출 단계보다는 An(III)의 선택적 추출 앞 단계에서 미리 제거 하는 것이 보다 효율적일 것으로 보인다. 이상으로부터 Am의 선택적 추출은 O/A=2, 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> 계, 추출 시간은 60분, 추출 후 정지 시간은 20분 정도가 효과적일 것으로 판단 된다.

**라. 역추출**

Fig. 9는 O/A=1, 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> 계에 부하된 유기상(loaded organic phase)을 대상으로 저산도 질산 농도 변화에 따른 Am, Eu의 역추출률이다. 질산 농도 증가에 따라 다소 감소하는 경향이나 감소폭이 실험 오차 범위에 있고, 특히 Am의 경우 질산 농도 0.05M 이하에서는 41±2% 정도로 거의 변화가 없는 것 같다. 이는 미리 예측하지 못한 결과로서 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> 계의 특성에 기인하는 것 같다. 즉 0.1M nPr-BTP에 1M의 질산 용액을 접촉시켰을 때 유기상으로 추출되는

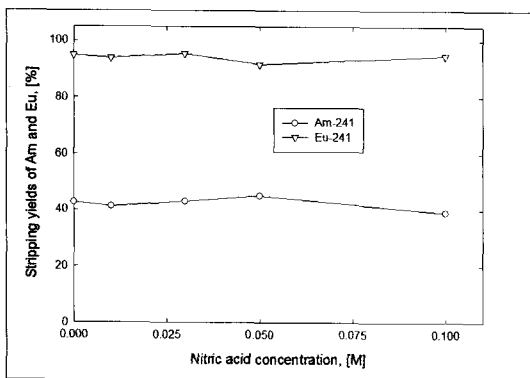


Fig.9. Stripping yields of Am and Eu with concentration of nitric acid.

질산의 양은 Fig. 2에 의거 약 9.1% (D<sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0.1)로 0.1M의 질산이 추출되며, 질산이 부하된 유기상을 0.01M~0.05M의 저산도 질산 용액으로 역추출 하면 역추출 수용상 내 질산 농도는 각각 0.1M~0.14M 정도이다. 상기 질산 농도 범위에서의 Am, Eu의 추출은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 추출률의 변화가 크지 않아 역추출률 또한 거의 변화가 없는 것으로 보인다. 그러므로 보다 효과적으로 역추출을 수행하기 위해서는 질산의 추출을 억제할 수 있는 BTP의 농도 감소나 O/A 비 감소로 조절할 수 있으나, BTP 농도 감소는 Am의 추출률 감소를 동반하므로 O/A 비 감소가 보다 효과적일 것으로 보인다.

Fig. 10은 Fig. 8의 다성분 계 부하 유기상을 대상으로 질산 농도 0.05M의 역추출 계에서 O/A 비 변화에 따른 Am, Eu의 역추출률이며, 작은 그림은 동일계의 O/A=1에서 역추출한 각 원소의 역추출률이 나타나 있다. O/A 비 증가에 따라 역추출률이 감소하고 있다 이는 O/A 비 증가에 따른 추출률의 증가에 기인한다. 특이점으로는 O/A=0.1에서 부하 유기상과 역추출 수용상 사이에 제 3상이 형성되어 상 분리 하는 데 1시간 정도의 장시간이 소요된다는 점과 O/A=0.3에서도 Am의 약 65% (이때 Eu는 96% 역추출) 정도 밖에 역추출 되지 않아, O/A 비의 조정만으로는 Am을 효과적으로 회수할 수 없다는 점이다. 그러므로 Am의 역추출률을 증진시키기 위해서는 Am의 역추출 단 수를 늘리거나 (이 경우 2차 방사성폐기물의 부피 증가 초래), 저산도 질산 용액 외의 다른 역추출제에 의

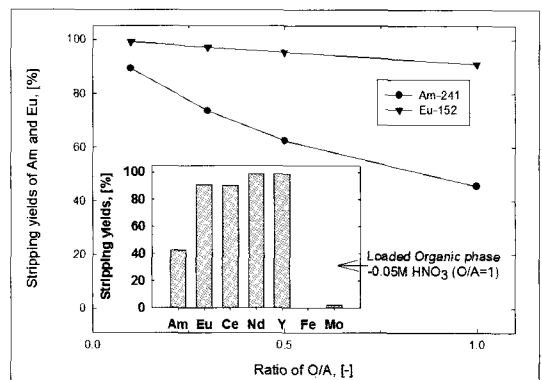


Fig.10. Stripping yields of Am and Eu by using a 0.05M HNO<sub>3</sub> with ratio of O/A.

한 역추출이 요구된다.

그리고 Am의 회수 시 Eu가 함께 공역추출 되는 문제는 Am의 선택적 추출 단계에서 Eu를 포함한 RE 원소들의 추출률이 매우 적고, 역추출 시 세정 (scrubbing) 과정을 거치면 충분히 해결될 것으로 보인다. 역추출률은  $Y, Nd > Eu, Ce > Am > Mo, Fe$  순으로 거의 추출의 역순이며, 특히 Fe, Mo 등은 BTP에 대한 분배계수가 높으며, 저산도 질산 용액으로는 거의 역추출 되지 않고 유기상에 그대로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 중요한 결과로서 Fe, Mo 등이 다소 Am과 공추출 되어도 역추출 단계에서 Am과 함께 역추출 되지 않으므로 Am의 제염도 차원에서는 보다 건설적이다. 이상으로부터 역추출 조건은 질산 농도 0.05M, O/A=0.3 정도가 효과적인 것으로 판단된다.

#### IV. 결론

친환경적 추출제인 nPr-BTP에 의한 악티나이드(III)인 Am의 선택적 추출 분리를 수행하였다. 자체 합성한 nPr-BTP의 회석제로는 nPr-BTP를 완전 용해시킬 수 있고 Am/RE의 상호분리 계수가 양호한 nitrobenzene을 선정하였으며, 이 경우 질산 농도 2M 까지는 가수 분해에 대한 저항성을 유지하고 있었다. 0.1M nPr-BTP/nitrobenzene-1M HNO<sub>3</sub> 및 O/A=2에서 Am의 추출률은 약 85% 정도이며, 이때 RE 원소는 Eu가 8%, 기타 Ce, Nd, Y 등은 3% 이하가 공추출 (이때 Am/Eu의 상호분리 계수는 60 정도) 되어 Am의 선택적 추출에서는 별 문제가 없을 것으로 판단된다. 그러나 부하 유기상으로부터 Am의 역추출에서는 0.05M 질산 용액 (O/A=1)으로 약 43% (O/A=1)가 역추출 되었으며, O/A=0.3 에서도 65% 정도만이 역추출되어 질산 외의 다른 역추출제에 의한 추가 연구가 필요하다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학 기술부가 주관하는 원자력 중장기 연구의 일환으로 수행 되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] J.N. Mathur, M.S. Murali and K.L. Nash, "Actinide partitioning-A Review", Sol. Extr. & Ion Exch., 19(3), pp. 357-390 (2001).
- [2] C. Medic, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, J.P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik and R. Odoj. New partitioning techniques for minor actinides, Final Report, EUR-19149 (2000).
- [3] L. Natrajan, M. Mazzanti, L. Karmazin, J.P. Bezombes, C. Gateau and J. Pecaut, "N-donor ligands for selective Actinide(III) and Lanthanide(III) complexation", ACTINIDE 2005, 2P26, Manchester, UK, (2005).
- [4] M. Weigl, U. Mullich, A. Geist, K. Gompper, T. Zevaco and H. Stephan, "Alkyl-substituted 2,6-dioxadiazolylpyridines as selective extractants for trivalent actinides", J. Radioanal. Nucl. Chem., 256(3), pp. 403-412 (2003).
- [5] C. Hill, D. Guillauneux, X. Heres, N. Boubals and L. Ramain, "SANEX-BTP process development studies", ATALANTE 2000, P3-26, Avignon, France, (2000).
- [6] C. Hill and C. Roube, "Thermodynamic study of Am(III) and Eu(III) extraction by iso-butyl bis-triazinyl pyridine", JAERI-Conf 2002-004, pp. 567-571 (2002).
- [7] Z. Kolarik, U. Mullich and F. Gassner, "Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines", Sol. Ext. & Ion Exch. 17(5), pp. 1155-1170 (1999).
- [8] Z. Kolarik, U. Mullich and F. Gassner, "Selective extraction of Am(III) over and Eu(III) by 2,6-ditriazolyl and 2,6-ditriazolyl pyridines", Sol. Ext. & Ion Exch. 17(1), pp.



23-32 (1999).

- [9] J.S. Kim, J.K. Lee, K.H. Rho and T.Y. Chung, "Synthesis of BTP derivatives as an selective extractor for Am over RE elements", KAERI/CM-734/2003, (2003).
- [10] M.C. Charbonnel, N. Boubals, S. Giroux and D. Guillaumont, "Thermodynamic properties to explain the difference of affinity and selectivity of BTPs towards Eu(III) and Am(III)", ATALANTE 2004, P2-14, Nimes, France, (2004).
- [11] M.C. Charbonnel, "The role of thermodynamics in the extraction of f-elements by specific ligands", Actinide Summer School 2004, Avignon, France, (2004).
- [12] B. Rat and X. Heres, "Modelling and achievement of a SANEX process flowsheet for trivalent actinides and lanthanides separation using BTP extractant(bis-1,2,4-triazinyl- pyridine)", ATALANTE 2000, P3-24, Avignon, France, (2000).
- [13] C. Apostolidis, J. P. Glatz and R. Molinet, "Recovery of MA from irradiated SUPERFACT fuels", Global 1995, Versailles, France, 2, pp. 1207-1214 (1995).
- [14] M. Weigl, A. Geist, U. Mullich and K. Gompfer, "Kinetics of Am(III) extraction and back extraction with BTP", Sol. Ext. & Ion Exch. 24(6), pp. 845-860 (2006).
- [15] C. Hill, D. Guillaneux, L. Berthon and C. Madić, "SANEX-BTP process development studies", JAERI-Conf 2002-004, pp. 573-578 (2002).
- [16] C. Hill, "Development studies of SANEX-BTP process for minor actinide separation", Actinide Summer School 2004, Avignon, France, (2004).