

## TBOD(tetrabutyl-3-oxapentanediamide)를 이용한 초임계 이산화탄소 내 우라늄 이온 추출

고문성, 유재룡, 박광현, 김홍두, 김학원  
경희대학교, 청정제염연구실, 경기도 용인시 기흥읍 서천 1

우라늄의 추출, 정제, 제염, 재처리 등의 처리 과정은 원자력산업에서 매우 중요한 분야이다. 1940년대 시작된 우라늄 용매추출공정은 미국, 캐나다, 영국 등에서 선구적으로 연구가 진행되어 Redox 공정(USA), Trigly 공정(Canada), Butex 공정(UK) 등이 개발되었다. 그러나 공정상에 있어 다량의 용매사용, 다량의 추출제 사용, 경제성 및 안전성 등의 문제가 대두되었다. 이러한 문제를 해결 할 수 있는 대체 공정인 Purex 공정이 1940년 말 미국에서 개발되었다. Purex 공정은 하이드로카본 계열의 용매와 TBP(tributylphosphate)를 혼합하여 사용하는 공정으로 우라늄과 플루토늄을 추출하는데 탁월한 성능을 갖고 있다.

그러나, Purex 공정에서도 여러 가지 해결해야할 문제점이 나타났다. 추출제로 사용되는 TBP는 방사화 및 수소화로 인해 H<sub>2</sub>MBP(monobutylphosphate)와 HDBP(dibutylphosphate)형태로 부산물이 존재하게 되어 금속과의 착물형성시 재추출이 있어 어려운 문제점이 있다. 또한 사용후 용매 처리에 있어 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 등의 다량의 2차 폐기물이 발생하는 문제점 있다. 용매로 사용되는 dodecane은 공정상에서 수소화 및 방사화로 인해 퇴화되어 다량의 2차 폐기물이 발생하는 문제점이 있다.

본 연구에서는 TBP의 문제점을 해결하기 위해 diamide 계열의 화합물을 적용하였다. diamide 계열의 추출제는 강한 방사능 환경에서도 안정성을 나타내며, 강한 산성용액에서도 금속과의 친화성이 매우 높은 장점을 갖고 있다. 또한, 순수 유기물로만 이루어져 있어 사용후 처리에 있어서도 다른 유해한 부산물이 발생하지 않아 처리공정이 용이하고 간단하다. 희석제를 대체하기 위해 청정용매인 이산화탄소를 적용하였다. 초임계 이산화탄소는 다른 용매에 비해 임계 조건이 낮고 안전하여 적용이 쉽고, 높은 확산성과 낮은 점도로 빠른 반응성을 나타내며, 추출후 분리에 있어서도 간단한 압력 조절로 추출물과의 분리 및 이산화탄소의 재사용이 가능한 장점이 있다. 또한, 이산화탄소의 재사용으로 인해 2차 폐기물이 거의 발생하지 않는다. 이러한 장점을 갖고 있는 초임계 이산화탄소와 diamide 계열의 화합물을 이용해서 우라늄 이온을 추출하는 연구를 수행하였다.

적합한 추출제를 선정하기 위해 diamide 계열의 유도체들을 합성하였다. 합성물은 pentanediamide의 기본 구조에 중간에 탄소대신 산소로 치환하고 질소기에 알킬기의 수를 다르게 하여 유도체를 합성하였다. 합성된 유도체들은 TEOD(Tetraethyl-3-oxapentanediamide), TBOD(Tetrabutyl-3-oxapentanediamide), THOD(Tetrahexyl-3-oxapentanediamide), TOOD(Tetraoctyl-3-oxapentanediamide), TBD(Tetrabutylpentanediamide) 등 이다. 초임계 이산화탄소내 합성된 유도체들의 용해도를 측정하여 그림-1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 거의 모든 화합물이 이산화탄소내에서 용해도 값(몰농도:  $1 \times 10^{-2} \sim 1.7 \times 10^{-1}$  M)을 갖는 것으로 나타났다. 용해도 특성을 살펴보면, 질소기에 결합된 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 이산화탄소와의 공유결합력 감소로 인해, 초임계 이산화탄소내 용해도가 감소하게 된다. 따라서, 초임계 이산화탄소내 용해도는 TEOD 화합물이 가장 높게 나타났다. 질산 용액내 우라늄의 추출 연구에 있어 추출제의 물에 대한 용해도가 중요하다. 화합물의 물에 대한 용해도를 살펴본 결과, TEOD의 경우 60mM 이상으로 매우 높고, TBOD는 2.3mM로 상대적으로 낮게 나타났다. 초임계 이산화탄소내 용해도 값이 근소하게 차이므로, 이 결과로 TBOD가 수용액내 추출제로는 가장 적합한 것으로 판단되었다.

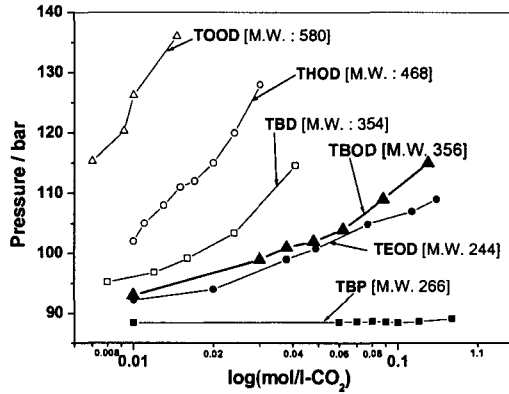
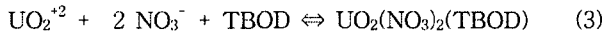
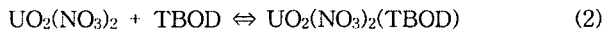
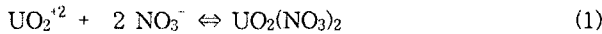


그림 1 초임계 이산화탄소내 diamide 유도체의 용해도

선정된 TBOD 추출제를 이용해서 이산화탄소내 우라늄과의 분배계수를 측정하여 수용액내 우라늄 추출의 동적평형 반응식을 도출하였다. 먼저, 질산의 농도에 따른 분배계수를 측정해 본 결과, 우라늄 분배계수는 질산의 농도가 증가함에 따라 증가하고, 질산의 농도에 대한 우라늄 분배계수의 비율이 dodecane과 초임계 이산화탄소에서 각각 1.7, 1.8의 값을 통해 약 2.0의 결과를 얻었다. TBOD의 농도에 따른 우라늄 분배계수값은 dodecane과 초임계 이산화탄소에서 TBOD의 농도에 대한 분배계수의 비율이 각각 1.3, 0.9로 약 1.0의 값을 나타내었다. 따라서, 질산과 TBOD의 농도에 대한 분배계수의 비율 결과를 바탕으로  $UO_2(NO_3)_2(TBOD)$ 로 나타낼 수 있으며, 동적평형 반응식을 다음과 같이 나타내었다.



앞서 결과를 바탕으로 초임계 이산화탄소내 질산 수용액내 우라늄 이온 추출실험을 수행하였다. 질산의 농도에 따른 추출율을 표-1에 나타내었다. 1시간 동안 동적추출방법으로 수행하였으며, 표에서 보는 바와 같이 질산 농도 4.5M 이상에서 급격히 추출율이 상승하여 약 85%의 추출율을 보였다. 향후 다양한 추출실험을 통해 최적화된 조건을 개발할 것이다.

질산몰수	TBOD 양	추출효율
3M	0.1ml	22±2%
4.5M	0.1ml	84±5%
6M	0.1ml	83±5%
9M	0.1ml	83±2%

표 1. 초임계 이산화탄소내 질산농도에 따른 우라늄 이온의 추출율