

고산도 취급 CMPO-TBP/NDD-착물 계에서 Am/RE 추출 특성

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

산화가 3가(M^{+3})의 Am, Cm과 희토류 원소(RE)를 상호분리하는 일반적인 방법은 O 주개 원자를 함유한 유기인산 추출제로 공추출한 후, 금속이온-DTPA 간의 착물안정도 차를 이용하여 Am을 분리하는 것이다. 그러나 이 경우 취급용액의 산농도가 낮아 선 탈질이 필요하고, 탈질 시 고온조작, 침전물 여과, 배기체 처리 등이 요구되며 특히 Am 분리 시 DTPA/lactic acid 혼합용액의 pH를 3.5~4 정도로 유지해야 하는 단점을 지니고 있다. 따라서 본 연구는 취급 용액의 산도를 증가시키며, Am/RE 상호분리 시 역추출 용액의 pH를 감소시킬 수 있는 새로운 분리기술의 적용성을 평가하기 위하여, Am/RE의 공추출제로는 M^{+3} 에 대한 추출성이 양호하며, 고산도 질산에서 사용 가능한 CMPO-TBP/NDD를, Am/RE의 역추출제로는 DTPA- $NaNO_3$ 혼합용액 및 질산용액을 각각 선정하여 수행하였다.

1. Am/RE 공추출

Fig. 1은 0.2M CMPO-30% TBP/NDD-2M HNO_3 및 O/A=3에서의 각 원소의 추출율이다. Am은 99%(D=34.1), Ce 및 Nd는 96.9%(D=10.6), Eu는 96.3%(D=8.6), Dy는 92.7%(D=4.2), Y는 81.6%(D=4.1) 추출되어 별 문제 없이 Am과 RE를 공추출할 수 있었다.

2. 질산 역추출

질산 역추출은 0.2M CMPO-30% TBP/NDD-2M HNO_3 및 O/A=3에서 공추출한 유기상을 대상으로 O/A=1에서 pH=2로 조정된 $NaNO_3$ 의 농도를 변화시켜 수행하였다. Fig. 2는 pH=2에서 $NaNO_3$ 농도 변화에 따른 Am, Ce, Nd, Eu, Y, Dy 및 질산의 역추출율로 $NaNO_3$ 농도 증가에 따라 역추출율이 모두 감소하였다. 이는 NO_3^- 농도가 증가함에 따라 H^+ 및 M^{+3} 의 추출능이 증가하여 역추출이 감소된데 기인한다. 역추출 횟수 영향은 pH=2에서 0.5M $NaNO_3$ 과 2M $NaNO_3$ 에 의해 각각 수행하였다. DTPA에 의한 Am의 분리 한계조건인 유기상 내 질산농도 0.01M 이하로 감소시키기 위해서는 0.5M $NaNO_3$ 의 경우 3회 정도, 2M $NaNO_3$ 의 경우는 5회 정도 역추출 하면 각각 98.4%, 99%가 역추출 되어 유기상 내 질산 농도가 0.0069M, 0.0043M된다. 이때 Am, Ce, Nd, Eu, Y, Dy의 누적 역추출율은 0.5M $NaNO_3$ 의 경우 각각 8.1%, 15.5%, 15.8%, 19.1%, 79.8%, 30.2%였고, 2M $NaNO_3$ 의 경우는 각각 2.3%, 2.7%, 2.8%, 3.3%, 14.6%, 3.5%였다.

3. Am 역추출

Am 역추출은 0.5M $NaNO_3$, pH=2에서 3회 역추출한 유기상을 대상으로 O/A=1로 수행하였다.

3.1. DTPA 농도 영향

Fig. 3은 pH=2, 2M $NaNO_3$ 에서 DTPA 농도 변화에 따른 각 원소의 역추출율이다. DTPA 농도 증가에 따라 역추출이 증가하고 있으며, Am, Eu, Dy, Y의 경우 0.05M 까지 급격히 증가하다가 그 이상에서는 변화가 적었다. 그러므로 DTPA 농도는 0.05M 정도면 충분하리라 판단된다. 한편 역추출 순서는 $Dy \geq Am > Y > Eu > Nd \geq Ce$ 로 Y의 경우를 제외하고는 DTPA- M^{+3} 의 착물안정도 상수 $Am \geq Dy > Eu > Nd > Ce$ 순과 거의 일치하고 있다. 이때 DTPA 농도 변화에 따른 각 원소의 분배계수에 대한 기울기가 -0.94~-0.98을 나타내어 DTPA와 M^{+3} 간의 착물은 $M^{+3} + DTPA^5 \rightleftharpoons M_3(DTPA)^2$ 로 거의 1:1의 몰 비로 형성됨을 알 수 있었다.

3.2. $NaNO_3$ 농도 영향

Fig. 4는 0.05M DTPA, pH=2에서 $NaNO_3$ 농도 변화에 따른 각 원소의 역추출율로 $NaNO_3$ 농

도 증가에 따라 역추출율이 감소하고 있다. 이는 NO_3^- 농도가 증가함에 따라 M^{+3} 에 대한 CMPO의 추출능이 증가되어 역추출이 감소한 데 기인한다.

3.3. pH 영향

Fig. 5는 0.05M DTPA, 2M NaNO_3 에서 pH 변화에 따른 각 원소의 역추출율로 pH 증가에 따라 역추출이 증가되는 경향이지만 pH=1.5 이하에서는 역추출율이 5% 미만이었다. 이는 DTPA가 pH=1.5 이하에서 해리되지 않거나 또는 부분적으로 해리되어 DTPA-M^{3+} 의 착물 형성이 미비한데 기인한다. 반면에 pH=2.5 이상에서는 DTPA가 완전 해리되어 Am의 역추출율이 증가되었으나 상당량의 RE가 공역추출 됨을 알 수 있다.

4. RE 역추출

RE 역추출은 0.5M DTPA, 2M NaNO_3 및 pH=2에서 Am을 역추출 한 유기상을 대상으로 O/A=1에서 수행하였다. Fig. 6은 질산농도 변화에 따른 Ce, Nd, Eu, Y 및 Dy의 역추출율로 Dy를 제외하고는 질산농도 증가에 따라 역추출율이 감소하고 있다. 이는 CMPO의 고유특성으로 산도가 높을수록 M^{+3} 에 대한 추출율이 증가하여 역추출이 감소되었다. 0.01M 질산에서 Ce, Nd, Eu, Y 및 Dy이 각각 68.1%, 75.0%, 68.9%, 84.1% 및 40.6% 역추출 되었다.

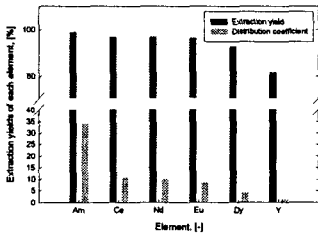


Fig. 1. Extraction yields and distribution coefficients of each element in the 6 components solution at 0.2M CMPO/0.0% TBP and O/A=3.

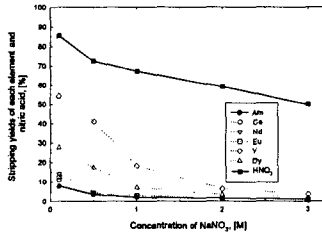


Fig. 2. Stripping yields of each element with concentration of NaNO_3 at pH=2

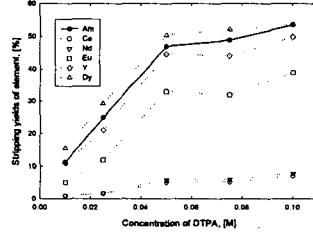


Fig. 3. Stripping yields of each element with concentration of DTPA at 2M NaNO_3 and pH=2.

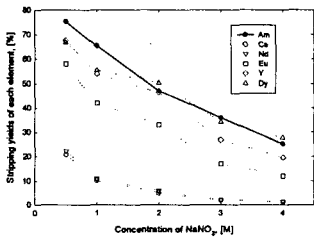


Fig. 4. Stripping yields of each element with concentration of NaNO_3 at 0.05M DTPA and pH=2.

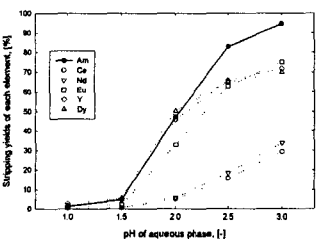


Fig. 5. Stripping yields of each element with pH of aqueous phase at 2M NaNO_3 and 0.05M DTPA

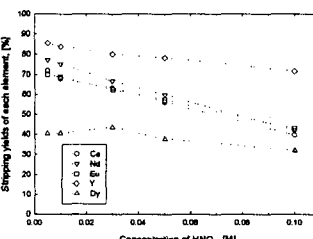


Fig. 6. Stripping yields of RE element with concentration of HNO_3 .