

(x Zr-DEHPA)/NDD-다성분 질산 추출 계에서 Am, Cm 및 RE의 추출

이 일 회, 임 재 관, 김 광 옥, 정 동 용, 문 제 권, 양 한 범
 한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지
 nlglim@kaeri.re.kr

실 폐액 수준의 22성분계 모의용액을 대상으로 (x g/L Zr-DEHPA)/NDD에 의한 Am, Cm 및 RE의 공추출과 공추출 부하 유기상으로부터 DTPA/Lactic acid 혼합용액에 의한 Am, Cm의 선택적 역추출 등을 고찰하였다.

1. Zr-DEHPA 제조

1M DEHPA/NDD와 1M 황산(0.167M Zr 함유)을 O/A=1에서 Zr이 평형이 이루어질 때 까지 추출한 다음 방치한 후 상분리 하고 상분리된 유기상을 다시 0.5M 질산으로 2회 연속 세척한 다음 상분리 여과지로 잔유 수분을 제거하여 (Zr-DEHPA)로 사용하였다. 황산용액에서의 DEHPA에 의한 Zr(+4) 추출 반응은 $Zr^{4+} + 3(HA)_2 \rightleftharpoons ZrA_6H_2 + 4H^+$, (HA=DEHPA)이다.

2. Am, Cm 및 RE의 추출

Fig. 1-(a), (b)는 질산농도 변화에 따른 각 원소의 추출율로, 1M DEHPA의 경우 질산 농도가 증가함에 따라 산화도가 +3가의 Am과 RE(Ce, Nd, Eu, Y 등)의 추출율이 급격히 감소하고 있다. Am은 질산농도 0.1M에서 99.8%, 1M에서는 14.8%가 추출 되었다. 이는 DEHPA/NDD에 의한 Am/RE의 추출이 $M^{3+} + 3(HA)_2 \rightleftharpoons M(HA)_2_3 + 3H^+$, [M^{3+} =Am/Cm, RE]로 M^{3+} 과 H^+ 이온과의 이온교환 반응기구 의해 일어나며, 질산농도 증가에 따라 분배계수가 감소하여 추출율이 감소된데 기인한다. 한편 Cs, Sr은 DEHPA에 대한 분배계수가 본질적으로 적어 ($D < 0.01$), 질산 농도 0.1M에서 Sr(13.1% 추출)를 제외하고는 거의 추출되지 않고 있다. 그러나 용매추출 전반에 걸쳐 문제 핵종으로 작용하는 Fe, Mo, Zr 등은 산도와는 무관하게 DEHPA에 의한 분배계수가 높아 Am/RE와 함께 거동할 것으로 보이며, 이들은 질산농도만을 조정하여 역추출시키는 것은 불가능할 것으로 보인다. 반면에 (15g/L Zr-1M DEHPA)의 경우는 Am/RE의 추출이 질산 농도 증가에 따라 감소는 하고는 있으나, DEHPA 처럼 급격히 감소하지 않으며 질산 농도 1M에서도 약 80%의 Am이 추출 되었다. 이는 (Zr-DEHPA)에 의한 Am/RE의 추출 반응 또한 $M(NO_3)_2^{2+} + ZrA_6H_2 \rightleftharpoons M(NO_3)_2ZrA_6 + 2H^+$ 로 (Zr-DEHPA)의 H^+ 이온과 Am, RE가 치환하는 반응으로 산도가 증가 할수록 이들의 분배계수가 감소하여 추출율이 감소하고 있다. 또한 질산농도 1M에서도 추출율이 높은 것은 (Zr-DEHPA)-Am(/RE) 간의 금속이온-질산염 혼합착물이 DEHPA-Am(/RE) 간의 금속착물보다 친유기성이 증가된데 기인하는 것 같다. Fig. 2는 (15g/L Zr-xM DEHPA)/NDD 계에서 DEHPA 농도 변화에 따르는 각 원소의 추출율로 DEHPA에 대한 분배계수가 본질적으로 작은 Cs, Sr을 제외하고는 모두 추출제 농도가 증가함에 따라 추출율이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있으며, 이는 같은 농도의 추출제에서 O/A 비를 증가시켜주는 것과 같은 효과를 나타낸다. Fig. 3은 (x g/L Zr-1M DEHPA)/NDD 계에서 Zr 농도 변화에 따르는 각 원소의 추출율로 Am, RE 등은 Zr의 함유량이 증가할수록 추출율이 증가하다가 15g/L 이상에서는 증가 폭이 적다. 이는 Zr의 함침농도 증가에 따라 $nZr^{4+} + (2n+1)(HA)_2 \rightleftharpoons Zr_nA_{2(2n+1)}H_2 + 4nH^+$ ($n \geq 1$)와 같이 (Zr-DEHPA) 착물의 복합화를 유도하여 M^{3+} 에 대한 추출성이 증가된데 기인한다. 한편 Mo, Fe 등은 Zr의 함침 여부에는 거의 영향을 받지 않으며, DEHPA에 의해서 결정되는 것 같다.

Fig. 4는 1M DEHPA/NDD-0.1M HNO₃ 및 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO₃ 계에서의 각 원소의 추출율이다. Am, Cm의 공추출 면에서 보면 DEHPA는 Am, Cm 모두 98% 이상, Zr-

DEHPA에서는 Am=80.6%, Cm=85.4%가 추출되어 상기 추출 계 모두 별 문제가 없을 것으로 보이며, 친화도는 Y>Eu>Sm>Cm>Nd≥Am>Ce>La 순이었다. 그리고 Fe, Zr, Mo 등은 (Am-Cm)/RE의 공추출은 피할 수 없을 것으로 보이며, 특히 Zr의 경우 (15g/L Zr-1M DEHPA) 적용 시 제 3상 형성으로 조업이 불가능하므로 탈질 등을 적용하여 반드시 선제거가 수행되어야 한다. 이때 Mo의 대부분과 Fe의 상당량도 그리고 다른 악티늄족인 U와 Np도 DEHPA에 대한 분배계수가 높아 (Am-Cm)/RE와 함께 거동할 것으로 보이므로 이 또한 (Am-Cm)/RE의 공추출 전에 제 3의 단위 분리 공정을 통해 미리 제거 하던지 또는 (Am-Cm)/RE와 공추출 유기상에서 선택적인 역추출제(착화제 등)를 적용하여 각각 분리해야 할 것으로 판단된다.

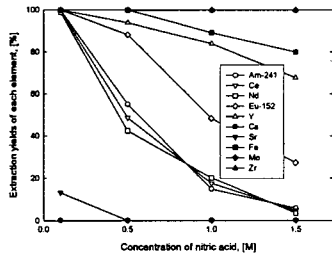


Fig. 1-a. Extraction yields of each element with concentration of nitric acid at 1M DEHPA/NDD-0.1M HNO₃ system.

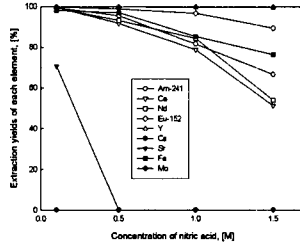


Fig. 1-b. Extraction yields of each element with concentration of nitric acid at (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-0.1M HNO₃ system.

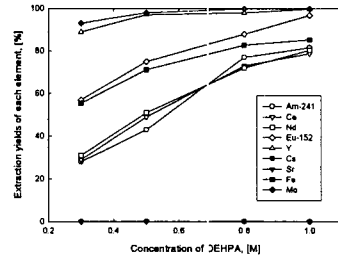


Fig. 2. Extraction yields of each element with concentration of DEHPA in (15g/L Zr-0.1M DEHPA)/NDD-1M HNO₃ system.

3. Am, Cm의 선택적 역추출(D_{metal}/D_{Am})

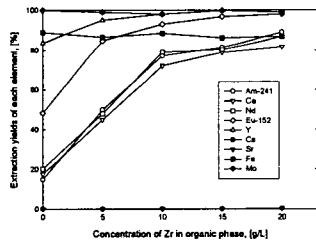


Fig. 3. Extraction yields of each element with concentration of Zr in (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO₃ system.

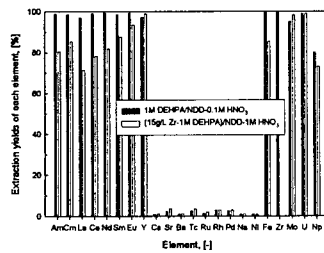


Fig. 4. Extraction yields of each element in different extraction systems.

Extraction system	1M DEHPA/NDD -0.1M HNO ₃	(15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO ₃
Stripping	0.05M DTPA -1M Lactic acid-pH 3.6	
U	50	101
Np-237	39	81
Am-241	1	1
Cm-244	0.95	0.94
La	404	256
Ce	201	160
Nd	39	23
Sm	45	22
Eu	13	8
Y	505	343
Cs	19	58
Sr	19	256
Ba	24	101
Tc-99	28	0.04
Re	12	0.02
Ru	12	67
Pd	25	56
Na	66	67
Ni	100	101
Fe	172	136
Zr	201	-
Mo	0.01	0.02