

## Evaluation of co- and Mutual Weparation for Actinide(III) and RE by a (Zr-DEHPA)/n-dodecane-HNO<sub>3</sub> Extraction System

(Zr-DEHPA)/n-dodecane-HNO<sub>3</sub> 금속함유 추출 계에 의한  
악티나이드(III) 및 RE의 공추출 및 상호 분리

Eil-Hee Lee, Jae-Kwan Lim, Dong-Yong Chung, Han-Beom Yang and Kwang-Wook Kim  
Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

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

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

(Received April 10, 2007 / Approved June 18, 2007)

### Abstract

This study was performed to evaluate the co- and mutual separation for Am, Cm and RE elements from the simulated multi-component solution equivalent to real HLW level by a Zr-DEHPA(di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid containing Zirconium)/NDD(n-dodecane)-HNO<sub>3</sub> extraction system. Zr-DEHPA was self-synthesized and the optimal condition of (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO<sub>3</sub> was selected taking into consideration of prevention of the third phase, and effects of concentration of DEHPA, nitric acid and impregnant amount of Zr on the co-extraction of Am, Cm and RE. In that condition, the extraction yields were 81% (Am), 85% (Cm), more than 80% (RE elements), 98% (Mo), 85% (Fe), 98% (U), 73% (Np), and less than 5% (other elements) so that the system developed for the co-extraction of Am-Cm/RE was proved to be available. For that, however, U, Np, Mo and Fe was elucidated to have to be removed in advance, and Zr inducing the third phase formation was found to be practically excluded. The co-extracted Am-Cm/RE were sequentially separated in an order of Am-Cm (stripping agent : 0.05 M DTPA-1M Lactic acid of pH 3.6) → RE (stripping agent : 5M HNO<sub>3</sub>), and then their separation factors were evaluated. At above conditions, Am of 65.4%, Cm of 63.9%, RE (except for Y) of more than 85% were stripped.

**Keywords** : Am, Cm, Rare Earth elements, Zr-DEHPA, Co-extraction, Mutual separation.

### 요 약

본 연구는 실제 HLW 수준의 다성분 계 모의 용액으로부터 Zr-DEHPA/NDD-HNO<sub>3</sub> 금속함유

추출 계에 의한 Am-Cm/RE 원소의 공분리 및 이의 상호분리 연구를 수행하였다. 우선 금속함유 추출제인 Zr-DEHPA를 자체 제조하고, 제 3상 방지 조건 결정과 질산 농도, DEHPA 농도, Zr 함유량 등이 공추출에 미치는 영향을 평가하여 최적 조건으로 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO<sub>3</sub> 추출 계를 설정하였다. 이때 추출률은 Am (81%), Cm (85%), RE 원소 (80% 이상), Mo (98%), Fe (85%), U (98%), Np (73%), 기타 원소 (5% 이하) 등으로 Am-Cm/RE의 공분리 적용성은 양호하나, U, Np, Mo, Fe의 선제거가 필요하고 특히 제 3상 형성 유발 물질인 Zr이 거의 함유되지 않아야 한다. 그리고 공추출된 Am-Cm/RE를 Am-Cm (역추출제 : 0.05M DTPA-1M Lactic acid-pH 3.6) → RE (역추출제 : 5M HNO<sub>3</sub>) 순으로 상호 분리하여 각각의 분리계수를 평가하였으며 이때 Am은 65.4%, Cm은 63.9% RE 원소(Y 제외)는 85% 이상이 역추출 되었다.

**중심단어** : 아메리슘, 세륨, 희토류 원소, Zr-DEHPA, 공추출, 상호 분리.

## I. 서론

산화가 III가의 악티나이드 (이후 An(III)으로 표기)인 Am, Cm과 RE (Rare Earth elements)의 분리법으로는 여러 가지 방법이 제시되고 있으나 [1-3], An(III)와 RE가 모두 III가로 화학적 성질과 특성이 거의 유사하여 많은 연구가 진전되었음에도 불구하고 아직까지 기술이 확립되지 않은 상태이며, 아직도 An(III) 및 RE의 상호 분리 효율을 증진시키는 연구가 계속 추진되고 있다. An(III) 및 RE를 상호 분리하는 일반적 방법으로는 산소(O) 주개(donor) 화합물의 유기인산 추출제로 공추출한 후, 이를 DTPA (diethylenetriamine pentaacetic acid)로 금속 이온-DTPA 간의 착물 안정도 (complex stability) 차이를 이용하여 An(III)을 분리하는 것이다 [4]. 이는 오래된 방법이지만 An(III) 및 RE의 상호 분리도가 높아 현재는 미국의 UREX+에서도 적용성을 검토하고 있다 [5]. An(III) 및 RE의 공추출제 중의 하나로 DEHPA(di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)가 이용되고 있으나 [6], DEHPA는 질산 농도 0.1M의 저산도 용액에서 취급이 가능하므로 이를 실제 HLW (High Level radioactive Waste : 통상 2~4M의 질산 매질)에 적용하기 위해서는 탈질 등의 산도 저감화 과정이 필요하다. 따라서 An(III) 및 RE의 상호 분리도가 비교적 높은 DEHPA의 장점을 그대로 유지하면서 취급 산도를 증진시킬 수 있는 방안으로 금속 함유 Zr-DEHPA/NDD (n-dodecane)를

개발하였다 [7]. 이는 DEHPA에 Zr이나 Hf 등이 공추출 되었을 시 알칼리 토금속 원소 및 Am, Cm, RE 원소 등의 분배계수가 증가된다는 성질 [8,9]을 이용한 것으로 질산 농도 (약 1M) 및 방사선 흡수선량에 대해서도 높은 안정성을 유지하고 있다 [10].

본 연구는 개발된 Zr-DEHPA/NDD-HNO<sub>3</sub> 추출 계에 의해 HLW 실 폐액 수준의 22성분 계 모의용액으로부터 An(III)/RE를 공추출한 후 이를 상호분리 하려는 기술의 타당성을 평가하기 위하여 Zr-DEHPA/NDD에 의한 An(III)/RE의 공추출과 공추출된 유기상으로부터 DTPA-lactic acid 혼합용액에 의한 An(III)의 선택적 역추출 및 고산도 질산에 의해 RE의 역추출 등을 각각 규명하였으며, 연속식 다단 추출 장치 운전 시 요구되는 조업 조건 등을 고찰하였다.

## II. 실험

### 가. 모의용액 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 An(III)으로 Am, Cm에 U, Np과 RE의 대표 원소로는 La, Ce, Nd, Sm, Eu, Y 등에 고방열성 핵종인 Cs, Sr, Ba과 백금족 원소인 Ru, Pd, Tc과, 용매추출 공정 전반에서 문제 핵종으로 작용하는 Mo, Zr, Fe에 Na, Ni 등의 전이원소가 함유되어 있는 총 22성분 계로 구성하였다. 용액제조 시 사용된 모든 시약 (Mo를 제외하고는 모두 질산염 형태)과 Am-Cm/RE의 역추출제로 각각 사

용한 DTPA, lactic acid 및 질산 용액은 모두 특급 시약으로 추가 정제 과정 없이 직접 사용하였다. 이들 시약은 U (Merck 제품)과 Mo (Junsei 제품)를 제외하고는 모두 Aldrich 제품이다. 그리고 <sup>99</sup>Tc, <sup>237</sup>Np은 영국의 AEA Tech. 에서, <sup>241</sup>Am과 <sup>152</sup>Eu은 미국의 IPL (Isotope Product Lab.)에서 2M HNO<sub>3</sub>에 용해되어 있는 방사성 동위원소를 각각 구입하여 사용하였다. 이때 모의 용액 내 각 원소의 조성은 Table 1과 같다.

**Table 1. Chemical composition of simulated multi-component HLW solution.**

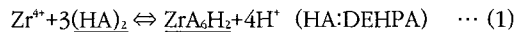
		Simulated HLW, [M]
U	U	6.13 × 10 <sup>4</sup>
TRU	<sup>237</sup> Np	1.21 × 10 <sup>4</sup>
	<sup>241</sup> Am	1.13 × 10 <sup>5</sup>
	<sup>244</sup> Cm	5.72 × 10 <sup>8</sup>
RE 원소	La	1.26 × 10 <sup>2</sup>
	Ce	2.91 × 10 <sup>2</sup>
	Nd	3.42 × 10 <sup>2</sup>
	Sm	7.16 × 10 <sup>3</sup>
	Eu*	1.45 × 10 <sup>3</sup>
	Y	6.77 × 10 <sup>3</sup>
Cs-Sr 군	Cs	3.02 × 10 <sup>2</sup>
	Sr	1.46 × 10 <sup>2</sup>
	Ba	1.79 × 10 <sup>2</sup>
Pt 족	<sup>99</sup> Tc	7.55 × 10 <sup>3</sup>
	Re	7.06 × 10 <sup>3</sup>
	Ru	2.14 × 10 <sup>2</sup>
	Pd	1.11 × 10 <sup>2</sup>
전이원소	Na	6.32 × 10 <sup>2</sup>
	Ni	5.34 × 10 <sup>2</sup>
	Fe	3.49 × 10 <sup>2</sup>
	Zr	2.31 × 10 <sup>2</sup>
	Mo	3.48 × 10 <sup>3</sup>

\* Eu : Eu(1.45 × 10<sup>3</sup>M)와 <sup>152</sup>Eu(2.02 × 10<sup>3</sup>M) 을 각각 측정하여 상호비교

**나. 금속함유 Zr-DEHPA 추출제 제조**

Zr-DEHPA는 직접 제조하여 즉, 1M DEHPA/NDD와 1M 황산 용액 (0.167M의 Zr 함유)을 O/A 비(ratio of organic phase volume to aqueous phase volume)=1에서 Zr이 추출 평형이 이루어 질 때까지 추출한 다음 방지하여 유기상과 수용상을 각각 분리한다. 분리된 유기상은 다시 0.5M의 질산 용액으로 2

회 연속 세척한 다음 상분리 여과지로 잔류 수분을 여과하여 제거한 후 이를 Zr-DEHPA로 사용하였다. 이때 황산에서 DEHPA에 의한 Zr(IV)의 추출 반응은 다음과 같으며 [11] 여기서 밀줄은 유기상용, (HA)<sub>2</sub>는 DEHPA의 이성체 (dimeric solvent)를 각각 의미한다. 그리고 Zr-DEHPA 내 Zr의 함유량은 Zr을 추출한 1M 황산 용액과 0.5M 질산 세척 용액 내 Zr 농도를 분석하여 결정하였다.



**다. 실험 방법**

모든 실험은 회분식으로 상온, O/A 비=1에서 수행하였다. An(III)/RE의 공추출은 20ml vial에 모의용액과 추출제인 (x g/L Zr-1M DEHPA)/NDD를 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 한편 ① An(III)의 선택적 역추출은 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO<sub>3</sub>에서 공추출한 유기상에 DTPA-lactic acid의 혼합용액을, ② RE의 역추출은 0.05M DTPA-1M lactic acid-pH 3.6에서 An(III)의 역추출을 거친 유기상과 고산도 (4M~7M 정도)의 질산 용액을 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 그런 다음 이를 각각 온도와 시간 조절기가 부착된 진탕기 (dry air bath shaker, 국제과학, model : 36-sin-100)을 이용하여, 추출 및 역추출 모두 60분간 진탕하여 완전히 평형이 이루어지도록 하였다. 완전 평형에 도달 한 후 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하였다. 이때 유기상에 있는 금속이온의 농도는 물질 수지식에 의해 계산하였다.

**라. 분석**

<sup>237</sup>Np, <sup>241</sup>Am, <sup>152</sup>Eu는 MCA (Multi-Channel Analyzer, Model : OXFORD TENNELEC TC 702, HP-Ge detector)를 이용하여, <sup>244</sup>Cm, <sup>99</sup>Tc는 LSC (Liquid Scintillation analyzer, Packard, Model: 2500TR/AB)를 사용하여 농도를 분석하였고, Cs은 AA (Atomic Absorption spectrophotometer, Perkin Elmer, Model : 3100)를 이용하여, 기타 나머지 모든

원소는 ICP (Inductively Coupled Plasma spectrophotometer, Model : ISA Jobinyvon JY 38 Plus)를 사용하여 농도를 분석하였다. 그리고 수용상 내 질산 농도는 0.1N NaOH를 적정 용액으로 이용하여 자동 적정 분석기 (model : Metrohm 716 DMS Titrino)로 분석하였다. 한편 추출물 및 역추출물은 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 금속 원소의 농도를 분석하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{추출률(\%)} &= 100 \times D / (1+D), \dots\dots\dots (2) \\ \text{역추출률(\%)} &= 100 - \text{추출률(\%)} \end{aligned}$$

여기서 D는 금속원소의 분배계수 (distribution coefficient)로  $C_{Org}/C_{Aq}$ 의 비로 나타내며  $C_{Org}$  및  $C_{Aq}$ 는 각각 유기상 및 수용상에서의 금속 원소의 농도(mol/L)이다.

III. 실험 결과 및 고찰

가. 제 3상

1M DEHPA/NDD의 경우 제 3상이 형성되지 않았는데 반하여, (15 g/L Zr-1M DEHPA)/NDD의 경우는 질산 농도 (0.1~2M 범위)와는 무관하게 저농도 ( $6.9 \times 10^{-5}M$  이하)의 Zr이 첨가될 때는 수용상과 유기상의 경계면에 부분적으로 콜로이드 상이 형성되었고, 고농도 ( $6.9 \times 10^{-4}M$  이상)의 Zr이 첨가될 때는 유기상 내 제 3상이 형성되어 수용상과 유기상의 상 분리에 장시간 (약 1시간 이상)이 소요되는 등의 문제점을 유발시켰다. 이는 단일성분 계에서 수행한 연구 [7]에서는 발견하지 못한 결과 (제 3상 미생성)로 본 연구가 다성분 (22성분)으로 구성된 데 기인하는 것 같으나 이의 정확한 원인은 규명하지 못했으며 다만 (Zr-DEHPA)/NDD에 의한 An(III) 및 RE의 공추출 시 Zr을 모의용액 내 첨가하지 않았다.

나. 질산 추출

DEHPA/NDD 및 (Zr-DEHPA)/NDD에 의한 질산 추출은 이들의 분배계수가 적어 1M DEHPA/NDD-

0.1M HNO<sub>3</sub>의 경우 약 1%가, (15g/L Zr-1M DEHPA)-1M HNO<sub>3</sub>의 경우는 약 5% 이하가 추출되었으나, 본 연구에서는 An(III) 및 RE의 공추출 시 질산의 영향을 최소화시키기 위하여 실험 조건의 질산 용액과 선평형 시킨 후 사용하였다.

다. An(III) 및 RE 공추출

① 질산 농도 영향

Fig. 1-(a) 및 (b)는 질산농도 변화에 따른 1M DEHPA/NDD 및 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD에 의한 각 원소의 추출률이다. 1M DEHPA의 경우 질산 농도가 증가함에 따라 Am과 RE (Ce, Nd, Eu, Y 등)의 추출률이 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다. Am의 경우 질산 농도 0.1M에서는 99.8%가, 1M에서는 14.8%가 추출되었다. 이는 DEHPA/NDD에 의한 Am/RE의 추출이 다음과 같이 금속 이온(III)과 H<sup>+</sup>

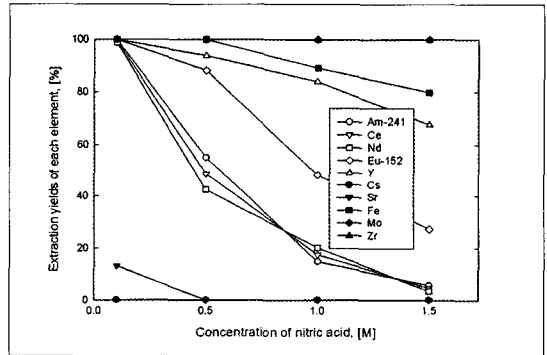


Fig. 1-(a). Extraction yields of each element with concentration of nitric acid in 1M DEHPA/NDD-xM HNO<sub>3</sub> system.

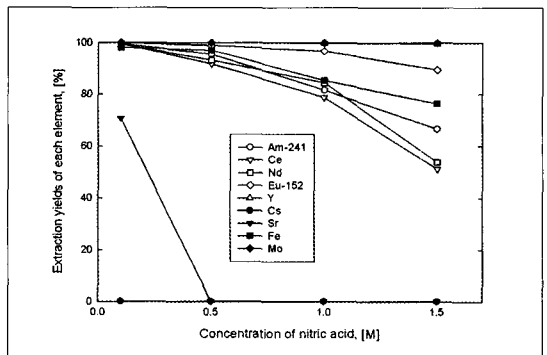
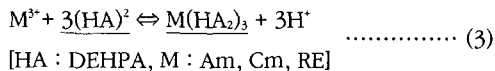


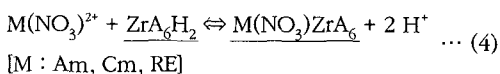
Fig. 1-(b). Extraction yields of each element with concentration of nitric acid in (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-xM HNO<sub>3</sub> system.

이온과의 이온교환 반응 기구에 의해 일어나며 [12], 질산 농도 증가에 따라 분배계수가  $[H^+]^3$ 에 비례하여 감소한데 기인한다.



추출 친화도는  $Y \gg Eu \gg Am \geq Nd \approx Ce$  순으로 Svantesson 등 [13]의 결과와 유사하며, DEHPA에 의해 Am/RE를 효과적으로 공추출시키기 위해서는 질산 농도를 0.1M 정도로 유지시켜야 한다. 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 공정 전반에 걸쳐 문제 핵종으로 작용하는 Fe, Mo, Zr 등의 전이원소는 산도와는 무관하게 DEHPA에 의한 분배계수가 높아 Am/RE와 함께 거동할 것으로 보이며, 이 핵종들을 질산 농도만을 조정하여 역추출시키는 것은 불가능할 것으로 보인다. 그러므로 상기 핵종의 Am/RE와의 공추출을 감소시키기 위해서는 Fe 경우는 DEHPA에 의한 추출 시 추출 속도가 매우 느린 것으로 보고되고 있어 [13] 이 속도 차를 이용하면 Fe의 공추출을 어느 정도 방지할 수 있을 것으로 보이나, Zr, Mo 등은 추출 속도 또한 빨라 추출 속도 차를 조정하여 추출률을 감소시킬 수는 없고, Am/RE의 공추출 전에 제 3의 단위공정을 통해 이를 선 제거시켜야 한다.

반면에 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD의 경우는 Am/RE의 추출이 질산 농도 증가에 따라 감소는 하고 있다. 이는 Zr-DEHPA에 의한 Am/RE의 추출이 DEHPA와 같이 Zr-DEHPA의  $H^+$  이온과 Am, RE가 치환하는 다음과 같은 반응으로 [14] 산도가 증가 할 수록 분배계수가 감소하여 추출률이 감소하고 있다.



질산 농도 1M에서도 Am이 약 80%가 추출 되었다. DEHPA 보다 추출률 (약 14.8%)이 높은 것은 식

(4)의 (Zr-DEHPA)-Am(/RE) 간의 금속이온-질산염 혼합 착물(nitrate complex)이 식(3)의 DEHPA-Am(/RE) 간의 금속 착물 보다 친유성(organophilic property)이 증가된데 기인하는 것 같다. 실제 Zr-DEHPA의  $pK_a$ 가 DEHPA 보다 현저히 크다고 발표되고 있다 [14]. 여기서  $K_a$ 는 해리상수(dissociation constant)이다. 추출률은 DEHPA와 동일하게  $Y \gg Eu \gg Am \geq Nd \approx Ce$  순으로 DEHPA의 기본 성질에 의해 추출 친화도가 좌우됨을 알 수 있다. 한편 기타 원소가 공추출에 미치는 영향은 Sr이 질산 농도 0.1M에서 DEHPA/NDD 보다 높은 추출률을 보이고 있는 점을 제외하고는 DEHPA/NDD와 거의 유사한 거동을 보이고 있다. Sr의 경우 질산 농도 0.1M 이하의 저산도 영역에서 Zr-DEHPA 내 함유되어 있는  $H^+$  이온과 DEHPA 간의 해리도 차가 적어 Zr-DEHPA나 DEHPA 모두 추출성이 변하지 않아 추출률의 차이가 없다고 발표한 Sinegribova 등 [14]의 결과와는 상반되지만, 함유 Zr의 착물화나 중합화 (polymerization) 기능으로 특히 저산도 영역에서 Sr의 추출능이 증가한다는 Sistkova 등 [8]의 결과와는 같은 경향이다.

② DEHPA 농도 영향

Fig. 2는 (15g/L Zr-xM DEHPA)/NDD 추출 계에서 DEHPA 농도 변화에 따르는 각 원소의 추출률이다. DEHPA에 대한 분배계수가 본질적으로 작은 Cs, Sr을 제외하고는 모두 추출제 농도가 증가함에 따라 추출률이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있으며, 이는 동일 농도의 추출제에서 O/A의 비를 증가시켜 주는 것과 같은 효과를 나타낸다.

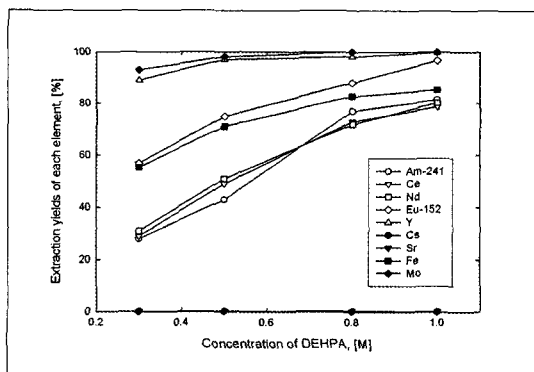
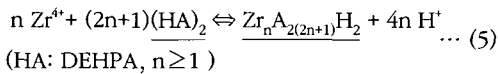


Fig. 2. Extraction yields of each element with concentration of DEHPA in (15g/L Zr-xM DEHPA)/NDD-1M HNO<sub>3</sub> system.

③ 유기상 내 Zr 함유량 영향

Fig. 3은 (x g/L Zr-1M DEHPA)/NDD 계에서 Zr 함유 농도 변화에 따르는 각 원소의 추출률이다. Am, RE 등은 Zr의 함유량이 증가 할수록 추출률이 증가하다가 15g/L 이상에서는 증가의 폭이 적음을 알 수 있다. 이는 Zr의 농도 증가에 따라 식(5)와 같이 (Zr-DEHPA) 착물의 복합화를 유도하여 식(4)의 III가 금속이온에 대한 추출성이 증가된데 기인하는 것 같다.



한편 Mo, Fe 등은 Zr의 함유 여부에는 거의 영향을 받지 않으며 DEHPA의 추출능에 의해 결정되는 것 같다. 이상으로부터 An(III)/RE의 공추출 시 DEHPA와 (Zr-DEHPA) 간의 가장 큰 차이점은 Zr-DEHPA가 질산 농도 1M에서도 취급이 가능하다는 점이다. 이는 DEHPA에 의한 An(III)/RE의 추출 시 요구되는 질산 농도 0.1M을 극복할 수 있는 것으로 실제 HLW에 DEHPA를 적용하여 An(III)/RE를 분리할 시 탈질 또는 회석 등의 과정을 거쳐야 되는 데 이의 부담을 줄일 수 있고, 또한 취급 산도 증가에 따른 2차 폐기물의 발생량을 대폭 감소시킬 수 있다는 큰 장점을 지니고 있다.

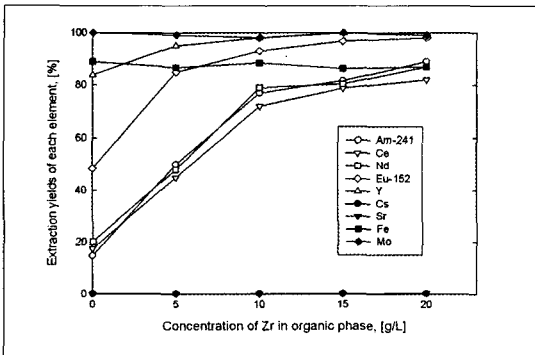


Fig. 3. Extraction yields of each element with concentration of Zr in (x g/L Zr-1M DEHPA)/ NDD-1M HNO<sub>3</sub> system.

④ 공추출

Fig. 4는 1M DEHPA/NDD-0.1M HNO<sub>3</sub> 및 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO<sub>3</sub> 추출 계에서의 각

원소의 추출률이다. 본 연구의 관심 대상 핵종인 An(III)의 Am, Cm을 공추출 측면에서 고찰하면 DEHPA에서는 Am, Cm 모두 98% 이상이고, Zr-DEHPA에서는 Am은 80.6%, Cm은 85.4%가 각각 추출 되어 두 추출 계 모두 별 문제가 없을 것으로 보이며, 이때 친화도는 Y)Eu)Sm)Cm)Nd ≥ Am)Ce)La 순이었다. 그리고 Fe, Zr, Mo 등의 전이원소는 An(III)/RE와의 공추출은 피할 수 없을 것으로 보이며, 특히 Zr의 경우 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD 적용 시 제 3상 형성으로 조업이 불가능하므로 탈질 등을 이용하여 반드시 Zr의 선 제거가 수행되어야 한다 [15,16]. 이때 Mo의 대부분과 Fe의 상당량도 그리고 다른 악티나이드 원소인 U과 Np도 DEHPA에 대한 분배계수가 높아 An(III)/RE와 함께 이동할 것으로 보이므로 이의 분리가 요구되며, 이는 An(III)/RE의 공추출 전에 제 3의 단위분리 공정을 통해 미리 제거를 하든지 또는 An(III)/RE가 공추출된 유기상에서 다른 역추출제 (착화제 등)를 적용하여 각각 분리해야 할 것으로 판단된다.

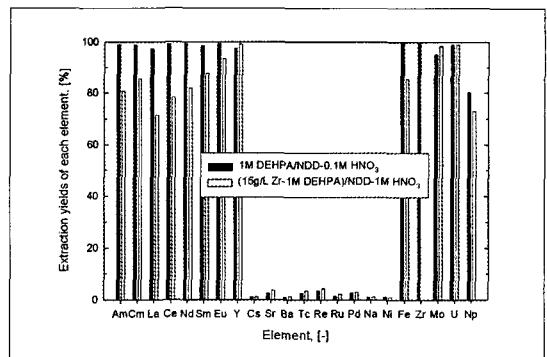


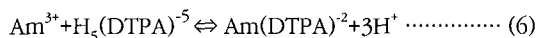
Fig. 4. Extraction yields of each element in various extraction systems.

라. An(III)의 선택적 역추출

① DTPA 농도 영향

An(III)의 선택적 역추출은 Fig. 4의 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO<sub>3</sub> 추출 계로 공추출한 유기상을 대상으로 하여 수행하였다. DTPA는 Na<sub>3</sub>DTPA의 경우 Na 염의 존재로 방사성폐기물의 최종 고화처리 시 나쁜 영향을 미쳐 salt-free한 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>DTPA를 선정하였다. Fig. 5는 1M lactic acid 및 pH 3.6에서

DTPA의 농도 변화에 따른 각 원소의 역추출이다. Am의 경우 DTPA 농도가 증가함에 따라 역추출률이 증가하고 있다. 이는 Am과 DTPA 간의 반응이 다음과 같이 DTPA 농도가 증가할수록 Am(DTPA)<sup>-2</sup>가 증가하는데 기인한다 [17].



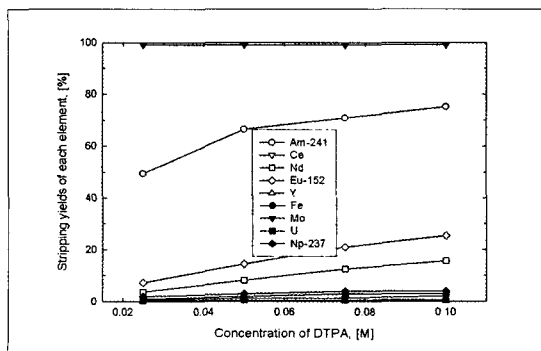
DTPA 농도 0.1M에서 Am, Eu, Nd의 역추출률은 각각 75.1%, 25.4%, 15.6%로 1M DEHPA/NDD-0.1M HNO<sub>3</sub> 계에서 공추출한 유기상으로부터 Am을 역추출한 경우[6] 보다 높은 값을 보이고 있다. 이는 추출/역추출 계가 0.8M DEHPA/DIPB (diisopropyl benzene)과 0.1M DTPA-1M citrate-pH 3.0으로 본 연구와는 다소 다르지만, 동일 농도의 DTPA에서 Zr이나 Mo 등이 부하 (loading)될 경우 RE 원소의 역추출이 증가 된다고 보고한 Delcul 등 [18]의 결과와 유사하다. 그리고 Am/RE의 역추출은 Am>Eu>Nd>Ce ≥ Y 순으로 DTPA-금속이온(III) 착물의 안정화가 Am>Eu>Y≥Nd>Ce 순이라는 Moeller [19] 등의 결과와는 Y의 경우를 제외하고는 동일한 경향을 보이고 있다.

Table 2는 0.05M DTPA-1M Lactic acid-pH 3.6에서 An(III)의 선택적 역추출 시 Am 관점에서 각 원소의 상호 분리계수 (separation factor=D<sub>Metal</sub>/D<sub>Am</sub>)이다. Am과 Cm은 각각 1, 0.94로 거의 분리가 불가능함을 알 수 있고, Eu와 Nd는 각각 8, 23으로 양호하며 0.05M DTPA에서 각각 14.5%, 8.3%가 공역추

**Table 2. Separation factor of each element with respect to Am.**

Separation factor (D <sub>metal</sub> /D <sub>Am</sub> )		
U	U	101
TRU	<sup>237</sup> Np	81
	<sup>241</sup> Am	1
	<sup>244</sup> Cm	0.94
RE	La	256
	Ce	160
	Nd	23
	Sm	22
	Eu	8
	Y	343
Cs-Sr	Cs	58
	Sr	256
	Ba	101
	<sup>99</sup> Tc	0.04
Pt 족	Re	0.02
	Ru	67
	Pd	56
	TE	Na
Ni		101
Fe		136
Zr		-
Mo		0.02

출 되고 있으나 이 정도는 O/A 비의 조정 또는 연속식 다단 조업 시 세정 단계에서 충분히 제거할 수 있을 것으로 판단된다. 한편 U, Np 및 Fe 등은 DTPA와는 어떤 착물도 형성하지 않아 역추출이 일어나지 않아 분리계수가 각각 101, 81, 136으로 매우 우수하며, An(III)인 Am, Cm 등과는 쉽게 분리가 가능할 것으로 보인다. 반면에 Mo의 경우 분리계수 0.02로 매우 높은 편이나 이는 Mo가 99% 이상 역추출하여 분리계수 정의에 의해 나타난 수치로 DTPA 농도에 무관하게 모두 99% 이상이 Am과 공역추출 되었다. 실제 HLW에서의 Mo는 ~10<sup>2</sup>M이고 Am은 ~10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>M로 약 50배 이상 Mo가 크므로 [1-3] Am의 제염계수 (분리 정제도)를 향상시키기 위해서는 이의 분리가 필요하다. 이를 An(III)의 선택적 역추출 단계에서 처리할 경우 Mo가 추출/역추출 단계에서 Am과 거의 동일한 거동을 보이고 있어 이의 분리가 매우 힘들 것이므로 An(III) 및 RE의 공추출 전에 Mo를 미리 선 분리시키



**Fig. 5. Stripping yields of each element with concentration of DTPA at 1M lactic acid and pH=3.6.**

는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

② Lactic acid 농도 영향

Fig. 6은 0.05M DTPA 및 pH 3.6에서 lactic acid 농도 변화에 따른 각 원소의 역추출이다. Am 및 RE (Eu, Nd 등)의 경우 다소 감소하는 경향이나 거의 실험 오차 범위에 있어 lactic acid에 의한 Am 및 RE의 역추출에는 별 영향이 없는 것 같다. 이는 본 연구와 비슷한 조건에서 lactic acid의 농도 변화에 따른 Am의 역추출은 거의 변화가 거의 없다는 Weaver 등 [4]의 결과와 일치하고 있다. 이로부터 lactic acid는 DTPA의 용해도 증가나 역추출 혼합용액의 pH 유지 등의 DTPA의 보조제 (modifier) 기능을 갖고 있을 뿐 Am/RE의 역추출제로의 역할은 없는 것 같다.

③ pH 영향

Fig. 7은 0.05M DTPA 및 1M lactic acid 혼합용액의 pH 변화에 따른 각 원소의 역추출이다. Am 및 RE의 경우 pH 증가에 따라서 역추출이 증가하고 있다. 이는 DTPA의 해리가 다음과 같으며, 이 때 1차 및 2차 pK<sub>a</sub> 값이 각각 1.80, 2.55로 보고되고 있어 [20],



낮은 pH 영역에서는 DTPA가 해리가 되지 않거나 또는 부분적으로 해리되어 DTPA-Am의 착물 형성이 미비하여 역추출률이 감소되었다. 그러나 높은 pH 영역에서는 DTPA가 완전 해리되어 Am의 역추출률이 증가되었으며 이때 상당량의 Eu, Nd가 공역추출되므로 혼합용액의 pH 결정은 RE가 모두 10% 이내

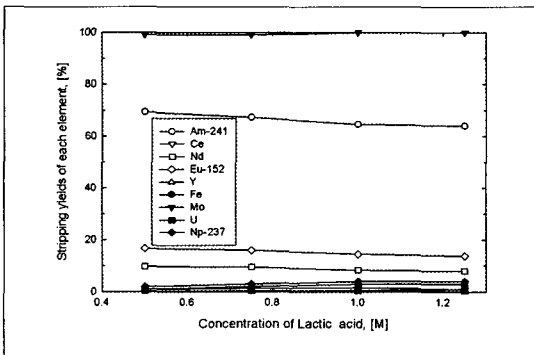


Fig. 6. Stripping yields of each element with concentration of lactic acid at 0.05M DTPA and pH=3.6.

로 역추출하는 pH 3.6 정도가 적당할 것 같다. 이때 상호 분리계수는 Eu의 경우 8 정도이지만 다른 RE 원소는 모두 20 이상이다.

마. RE 역추출

Fig. 8은 Fig. 4의 (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO<sub>3</sub> 계로 공추출한 유기상에 0.05M DTPA-1M lactic acid 혼합용액 (pH=3.6)으로 An(III)의 선택적 역추출을 거친 유기상을 대상으로 하여 질산 농도 변화에 따른 각 원소의 역추출률을 나타내었다. Am/RE의 경우 Y을 제외하고는 질산 농도에 별 영향을 받지 않으며, 질산 농도 4~5M 정도면 적당할 것으로 보인다. 질산 농도 5M에서 Y (역추출률 : 33.4%)를 제외한 모든 RE는 85% 이상 역추출 되어 효과적으로 RE를 역추출 시킬 수 있으며, 역추출능은 Nd>Am>Ce>Eu>Y 순으로 거의 추출의 역순이다. 한편 Am이 공역추출 되는 문제는

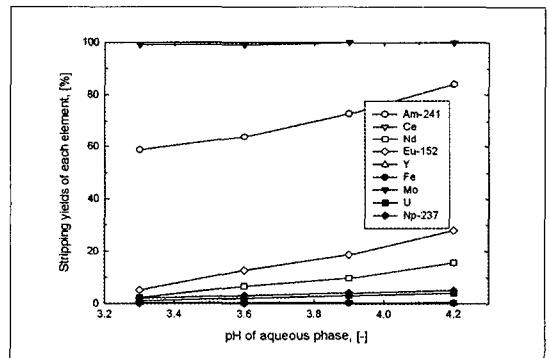


Fig. 7. Stripping yields of each element with pH of mixed solution of 0.05M DTPA and 1M lactic acid.

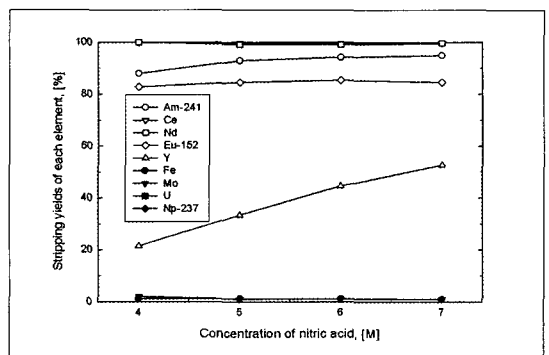


Fig. 8. Stripping yields of each element with concentration of nitric acid in the stripping step of RE elements.



An(III)의 선택적 역추출 단계에서 Am을 모두 분리하면 별 문제가 없을 것으로 판단된다. 그리고 Y의 경우는 HLW 내 Y는  $\sim 10^{-3}M$ 이고, RE의 총 농도는  $\sim 10^{-1}M$ 로 매우 적어[1-3] 별 문제가 없을 것으로 보이며, 유기상에 계속 존재하고 있는 Y의 일부분 또한 후속 용매재생 단계에서 충분히 제거할 수 있을 것으로 보인다. 한편 Fe, Mo, U, Np 등은 Zr-DEHPA에 의한 이들 핵종의 분배계수가 고산도 질산 용액에서도 여전히 높은 데 기인하여 역추출이 거의 되지 않고 있으며, 이들은 An(III) 및 RE의 공추출 전이나, 또는 후속 역추출 단계에서 제거하여야 할 것으로 보인다.

#### IV. 결 론

An(III) 및 RE의 공추출에 있어 DEHPA/NDD 및 (Zr-DEHPA)/NDD의 차이점은 DEHPA가 취급하는 질산 농도가 0.1M 정도인데 반하여, (Zr-DEHPA)는 1M 질산 용액까지 적용가능하다는 점이다. 0.1M DEHPA/NDD-0.1M HNO<sub>3</sub> 계에서의 Am, Cm 및 RE의 추출률은 각각 98.9%, 98.8%, 96% 이상이고, (15g/L Zr-1M DEHPA)/NDD-1M HNO<sub>3</sub> 계에서는 80.6%, 85.4%, 80% 이상 (La 및 Ce의 경우는 약 73~78% 정도)으로, 두 계 모두 An(III) 및 RE의 공추출에는 별 문제가 없을 것 같다. 다만 Zr-DEHPA/NDD 계의 경우 Zr이 함유된 용액에서는 제 3상 형성 등으로 인하여 유기상과 수용상의 상분리가 이루어지지 않으므로 이의 선제거가 요망된다.

An(III)의 선택적 역추출은 0.05M DTPA-1M lactic acid-pH 3.6에서 Am은 65.4%, Cm은 63.9%가 역추출 되어 효과적으로 역추출 할 수 있으며, 문제점으로는 Mo가 같이 공역추출 되므로 이의 선제거가 요구된다. 그리고 RE의 역추출은 Y를 제외하고는 모두 질산 농도 5M에서 85% 이상이 역추출 되었다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] M. Takayanagi, S. Fujine, S. Muraoka, M. Kubota, T. Adachi, Y. Miyoshi, T. Banba, T. Ohnuki, A. Maeda and T. Sato, "Safety research and development of base technology on nuclear fuel cycle", JAERI-Conf 99-004(1999).
- [2] C. Madic, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, J.P. Glatz, R. Nannicini, Z. Kolarik and R. Odoj, "New partitioning techniques for minor actinide", EUR-19149(2000).
- [3] J.N. Mathur, M.S. Murali and K.L. Nash, "Actinide partitioning-A Review", Sol. Extr. Ion Exch. 19(3), pp. 357-390(2001).
- [4] B. Weaver and F.A. Kappelmann, "TALSPEAK : A new methods of separating Am and Cm from the lanthanides by extraction from an aqueous solution of an aminopolyacetic acid complex with monoacidic organophosphate or phosphonate", ORNL-3559(1964).
- [5] Advanced Fuel Cycle Initiative(AFCI) Program Plan, (2005)
- [6] E.H. Lee, H.B. Yang, J.K. Lim, Y.S. Shin and J.H. Yoo, "Separation of MA and lanthanides in simulated radwaste solution by DEHPA extraction ", J. Korean Ind. Eng. Chem. 6(4), pp. 529-537(1995).
- [7] H.B. Yang, E.H. Lee, J.K. Lim and J.H. Yoo, "Mutual separation of Am and Eu by solvent extraction with DEHPA containing Zr", J. Korean Ind. Eng. Chem. 8(6), pp. 1006-1013(1997).
- [8] N.V. Sistkova, V. Chotivka and J. Mobiusova, "Effect of Zr(+4) on the extraction of Sr by some acidic organophosphorus extractants", J. Inorg. Nucl. Chem. 36, pp. 1135-1139(1974).
- [9] N.A. Plesskaya, O.A. Sinergribova and G.A. Yagodin, "Extraction of Eu by the Zr and Hf salts of various organophosphorus acids",

- Russian J. Inorg. Chem. 22(6), pp. 890-893 (1977).
- [10] E.H. Lee, et al., "Development of radiochemical separation technology", KAER/RR-2415, (2003)
- [11] T. Sato and T. Nakamura, "The extraction of Zr(IV) from sulphuric acid solutions by DEHPA", J. Inorg. Nucl. Chem. 33, pp. 1081-1087(1971).
- [12] V.N. Kosyakov and E.A. Yerin, "Separation of transplutonium and RE by extraction with DEHPA from DTPA solutions", J. Radioanal. Chem. 43, pp. 37-51(1978).
- [13] I. Svantesson, G. Persson, I. Hagstrom and J.O. Liljenzin, "Distribution ratios and empirical equations for the extraction of elements in PUREX high level waste solution-II", J. Inorg. Nucl. Chem. 42, pp. 1037-1043(1980).
- [14] O.A. Sinertribova, G.A. Yagodin, N.S. Kotsar, G.I. Semenov and L.I. Pukhonto, "The extraction of Eu by DEHPA containing Zr", Russian J. Inorg. Chem. 20(1), pp. 102-104 (1975).
- [15] K.K. Kim, S.H. Kim and E.H. Lee, "Accelerated denitration by formic acid accompanying residual acid electrolytic trimming", J. Korean Ind. Eng. Chem. 13(7), pp. 715-721(2002).
- [16] K.K. Kim, S.H. Kim and E.H. Lee, "Continuous denitration process using chemical and electrolytic systems accompanying the precipitation of metal ions", J. Nucl. Sci. Tech. 41(4), pp. 473-480(2004).
- [17] R.D. Baybarz, "Dissociation constants of the transplutonium element chelates of DTPA and the application of DTPA chelates to solvent extraction separations of transplutonium element from the lanthanides elements", J. Inorg. Nucl. Chem. 27, pp. 1831-1839(1965).
- [18] G.D. Delcul, L. M. Toth, W. D. Bond, G. D. Davis and S. Dai, "Citrate based TALSPEK actinide-lanthanide separation process", Sep. Sci. & Tech., 32(1-4), pp. 431-446(1997).
- [19] T. Moeller and L. C. Thompson, "Observations on the Rare Earths : The stability of DTPA chelates", J. Inorg. Nucl. Chem. 24, pp. 499-510(1962).
- [20] K. Nakamoto, Y. Morimoto and A. E. Martell, "Infrared spectra of aqueous solutions-3, EDTA, and DTPA", Organic & Biological Chem. 85, pp. 309-313(1963).