

## TBP 추출제에 의한 방사성 폐액 내 Rhenium의 추출거동

이일희<sup>†</sup> · 김광욱 · 정동용 · 권선길 · 유재형

한국원자력연구소

(1998년 9월 16일 접수, 1999년 2월 4일 채택)

### Extraction Behaviors of Rhenium from the Simulated Solution by TBP(Tributyl Phosphate)

Eil Hee Lee<sup>†</sup>, Kwang Wook Kim, Dong Yong Chung, Seon Gil Kwon and Jae Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 16 September 1998; accepted 4 February 1999)

#### 요 약

본 연구는 방사성 모의용액 내 공존하고 있는 각 원소가 Re의 추출에 미치는 영향과 장수명 핵종인 U와 Re만을 공추출하고 기타 원소는 모두 추잔상에 떨어뜨리는 조건을 찾기 위하여 TBP에 의한 Re 추출을 수행하였다. Re의 추출률( $E_{Re}$ )은 질산농도 1 M까지는 질산농도 증가에 따라 증가하다가, 1 M 이후에서는 상당량의 질산이 추출되어 Re의 추출에 이용될 자유 TBP의 농도가 감소하여 급격히 감소하였다. 2 M의 질산, 30 % TBP에서 약 16.5 % 정도가 추출되었다. 또한  $E_{Re}$ 는 TBP 농도 및 O/A 비 증가에 따라서는 증가하였으나, Re의 농도에는 거의 영향을 받지 않았다. 그리고 U 또는 Zr이 각각 존재하는 경우 Re의 추출은 유기상에 추출된 U(또는 Zr)과 착물을 형성하여 추출되며, U보다는 Zr에 더 강력하게 착물을 형성하고 있음을 알 수 있었다. 반면에 U와 Zr이 함께 공존하고 있는 경우  $E_{Re}$ 는 U의 농도 변화에는 거의 영향이 없고 Zr의 농도 증가에 따라서 증가하여, Re의 추출은 Zr에만 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 마지막으로 O/A=1.5의 조건에서 Re 및 U의 추출률이 각각 44.1 %, 98.1 %였고, Zr, Fe, Mo, Nd, Y, Cs, Sr 등은 약 5 % 미만이 추출되었다. 그러므로 U와 Re만을 공추출하여 분리하는 조업 조건으로는 다른 변수를 변화시키는 것 보다는 O/A 비를 1.5 정도에서 수행하는 것이 바람직하다.

**Abstract** – Solvent extraction of heptavalent Rhenium(Re) from the simulated solution by the tributyl phosphate in n-dodecane(TBP/ND) was studied to find the effects of co-existing elements and an effective condition for the only co-extraction of U and Re. The extraction yields of Re( $E_{Re}$ ) increase with concentration of nitric acid until a maximum is reached at 1 M  $HNO_3$ . Above 1 M  $HNO_3$ ,  $E_{Re}$  decrease rapidly because of depletion of free TBP available to extract Re due to the competition reaction of TBP and nitric acid.  $E_{Re}$  is about 16.5 % at 30 % TBP and 2 M  $HNO_3$  and increase with free TBP concentration, and with the ratio of organic phase volume to aqueous phase volume(O/A). It has no effect with concentration of Re. In the presence of U or Zr, it is found that Re is extracted as a complex with then in the organic phase, and Re is more strongly bound to Zr than U. In the presence of both U and Zr, however,  $E_{Re}$  increase with concentration of Zr and has no effect with concentration of U. It is also found that the extraction of Re is affected by only Zr. At O/A=1.5, the extraction yields of U and Re are about 44.1 % and 98.1 %, respectively, and those of Fe, Mo, Nd, Y, Cs and Sr are below 5 %. Therefore, optimal condition for the only co-extraction of U and Re is O/A=1.5.

**Key words:** Rhenium, Technetium, Tributyl Phosphate, Solvent Extraction

#### 1. 서 론

고준위 폐기물(HLW : high-level radioactive waste)에는 그 발생원에 따라 존재하는 핵종의 종류 및 함량이 다소 달라질 수 있으나, 통상 반감기가 수백만년이며 고방사능을 갖는 MA(minor actinide)와 이와 유사한 화학적 성질을 갖고 있는 희토류원소(RE : rare earth element), 부식 생성물 및 기타 핵분열생성물(FP : fission product) 등 다양한 핵종들이 함유되어 있다. 최근에는 이를 방사성 특성 및 화학

적 성질에 기초하여 일련의 군 즉, 장수명 핵종군(long-lived nuclides : Am, Cm, Np, Tc 등), 고방열성 핵종군(Cs, Sr), 백금족원소(Pd, Ru, Rh)군 및 기타 원소군으로 분리하는 군분리 연구가 활발히 수행되고 있다[1-3].

상기 장수명 핵종 중에서 Tc(Technetium)은 백금족원소군의 장반감기 핵종으로 처분시 안전성을 장기간 유지하기 위하여 반드시 분리, 제거되어야 할 핵종으로 권고되고 있다. 이는 Tc의 반감기가  $2.13 \times 10^5$ 년이고, 자연 환경에서의 상대적으로 높은 이동성(mobility) 등에 기인한다[4]. HLW에서의 Tc 함량은 약 0.015 M 정도이며, 질산매질에서  $TcO_4^-$  이온 상태 즉, Tc(VII)로 존재하고 있는 것으로 보고되고 있다

<sup>†</sup>E-mail : nehlee@nanum.kaeri.re.kr

[5, 6]. 이외에도 Tc는 산화가 상태(oxidation state) 및 그 고유 특성이 다른 장수명 핵종인 MA(Am, Cm, Np 등)와 상이하여 이를 함께 분리할 수 없고 따로 개별적으로 분리해야 하는 것으로 고찰되고 있다. Tc의 분리 연구로는 용매추출법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 등 여러 가지 방법이 제시되고 있으나[5-8], 본 연구에서는 TBP(tributyl phosphate)에 의한 용매추출을 선정하여 수행하였다. 지금까지 TBP에 의한 Tc의 분리 연구는 U(uranium)의 농도가 높은 영역(약 0.1 M 이상)에서 U 분리시 U과 함께 상당량이 공추출(coextraction)되고, 나머지는 추잔상(raffinate)에 분배되어 존재하고 있으므로 이를 제거하는 즉, U의 정제도를 향상시키는 차원에서 주로 연구가 수행되었을 뿐, 본 연구계와 같이 U이 상대적으로 매우 적은 양(약  $10^{-3}$  M 정도)이 존재하는 경우에서의 연구는 매우 미미한 실정에 있다. 특히 본 연구팀이 수행하고 있는 균분리 공정개발 관점에서 장수명 핵종인 U과 Tc를 공추출하는 것에 대한 연구는 전무한 실정이다. 그러므로 U이 미량 존재하는 분위기하에서 U과 Tc의 함께 추출될 수 있는 조건 설정과 이에 영향을 미치고 있는 원소들의 거동 규명이 요구되어진다.

따라서 본 연구에서는 전 연구에서 얻어진 결과[9] 즉, Tc 자체가 TBP에 의한 추출능이 매우 작음에도 불구하고 연속 공정조건에서 추출능이 증가되는 원인 규명과 이에 영향을 미치고 있는 원소들의 거동을 고찰하는데 그리고 U과 Tc 만이 공추출되고 기타 원소는 모두 추잔상에 잔존할 수 있는 조건 설정에 주안점을 두어 수행하였다. 또한 방사성 물질인 Tc를 직접 사용하지 않고, Tc과 화학적 성질이 유사하고 Tc의 방사화학적 실험 수행에 가장 보편적인 대체물로서 활용되고 있는 Re(Rhenium: 질산매질에서  $\text{ReO}_4^-$  즉, Re(VII)이온으로 존재)를 선정하여 수행하였다. 일차적으로는 단일성분계 용액을 대상으로 하여 질산농도, Re 농도, TBP 농도, O/A(volume of organic phase/volume of aqueous phase) 비에 따른 영향을 고찰하였으며, 다음으로는 순차적으로 핵종을 첨가하여 즉, 이성분계, 삼성분계 및 다성분계(9성분) 용액을 대상으로 공존하는 원소에 따른 Re의 추출 특성을 고찰하였다. 그리고 모든 실험은 회분식으로 상온에서 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 모의용액 및 추출용매 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 Re에 미량의 U과 MA/RE의 대표원소로 Nd(Neodymium) 및 Y(Yttrium), 알칼리금속의 Cs(Cesium), 알칼리토금속의 Sr(Strontium), 그리고 용매추출 전 공정에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 Zr(Zirconium), Mo(Molybdenum), 및 Fe(iron) 등이 함유되어 있는 총 9성분계로 구성하였다. 용액제조시 사용된 모든 시약은 Re과 Mo를 제외하고는 모두 질산염의 특급 시약으로 기타의 정제 과정없이 직접 사용하였으며, 각 원소의 화학적 조성 및 농도는 Table 1과 같다.

한편 추출용매는 추출제인 TBP(Junsei Chemical Co. Ltd., 순도 99.5%)를 회석제인 n-dodecane과 혼합하여 추출조건에 맞는 질산용액과 평형상태가 되도록 분액 깔대기(separatory funnel)에서 진탕한 후, 상 분리(phase separation)가 이루어지면 유기상만 분리하여 여과지(phase separator, Whatman, 1PS)로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다.

### 2-2. 실험 방법

질산계에서 Re의 추출이 단독으로 가능한 것인지 아니면 원소들의 상호작용에 의한 것인지를 조사하기 위하여, (1) 기준이 되는 Re만이 함유된 1성분계 모의용액, (2) 모의용액에 U, Zr, Mo, Fe, Nd 등의 원소가 각각 하나씩 첨가된 2성분계, (3) U과 Zr 만이 첨가된 3성분계, (4) 상기 핵종에 Y, Cs, Sr이 더 첨가된 9성분계 용액으로 구분하여 수행하였다. 그리고 모든 추출시험은 20 ml 용량의 vial에 미리 제

Table 1. Chemical compositions of the simulated HLW

Element	Compound	Concentration, (M)	
		Estimate HLW[5]	Simulated HLW
Tc		0.015	-
Re	$\text{Re}_2\text{O}_7$	-	0.015
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0076	0.008
Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.069	0.066
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.069	0.069
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.038	0.038
Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0434	0.043
Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.0084	0.008
Cs	$\text{Cs}(\text{NO}_3)$	0.0371	0.037
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.0165	0.017
H <sup>+</sup>	$\text{HNO}_3$	2.0	2.0

조된 모의용액과 추출제인 TBP/n-dodecane(이후 TBP로 기술) 및 질산용액을 각각의 실험조건에 맞추어 일정량씩 취한 후, 온도 및 시간 조절기가 부착된 진탕기(dry air bath shaker, 국제과학, model: 36-sin-100)를 이용 1시간 진탕하여 완전히 평형이 이루어 지도록 한다. 그런 다음 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 수행하였다. 이때 유기상에 있는 금속이온의 농도는 물질 수지식에 의해 계산하였다.

### 2-3. 화학분석

수용상의 Re, U, Zr, Mo, Nd 및 Y 농도는 ICP(inductively coupled plasma spectrophotometer, Model: ISA Jobin-Yvon JY 50P and JY 38 Plus)에 의해, 기타 Fe, Cs 및 Sr의 농도는 A.A(atomic adsorption spectrophotometer, Hitachi Model: 180.80)를 이용하여 분석하였다. 그리고 수용상 내 질산농도의 분석은 0.1 N NaOH를 적정용액으로 이용하여 자동 적정 분석기(model: Metrohm 716 DMS Titrimo)로 각각의 수소이온( $\text{H}^+$ )농도를 분석하여 측정하였다.

### 2-4. 추출률

추출률(extraction yield)은 상분리된 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 금속 원소의 농도를 분석하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{추출률}(\%) = 100 \times \text{RD} / (1 + \text{RD})$$

여기서 R: O/A 비

D: 분배계수(distribution coefficient:  $C_{\text{Org.}}/C_{\text{Aq.}}$ )

$C_{\text{Org.}}$ : 유기상에서의 각 원소 농도(mol/l)

$C_{\text{Aq.}}$ : 수용상에서의 각 원소 농도(mol/l)

## 3. 실험결과 및 토의

### 3-1. 1성분계(Re-HNO<sub>3</sub>)

Fig. 1에는 0.015 M Re 및 30% TBP에서 초기 질산농도 변화에 따르는 Re 및 문헌치의 Tc 추출률과 이때 유기상으로 추출된 질산의 농도 및 자유 TBP 농도가 나타나 있다. 질산이 없는 경우에는 거의 추출이 되지 않고, 질산농도 1 M까지는 질산농도 증가에 따라 추출률이 증가하다가 1 M 이후에서는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이런 현상은 Pruett 및 Jassim 등의 결과[10, 11] 즉, 질산농도 0.6-1.0 M에서 추출률이 최대치에 도달하였다가, 이후에는 급격히 감소한다는 것과 유사한 경향이다. 질산이 없는 상태에서 전혀 추출이 일어나지 않는 것으로 보아 질산계에서의 Re 추출은 TBP와는 직접적으로 결합하지 못하고, 지금까지 보고된  $\text{HReO}_4$ (perhenic acid)형태로 다음과 같은 반응식에 의거 추출되는 것으로 생각된다[10, 12].

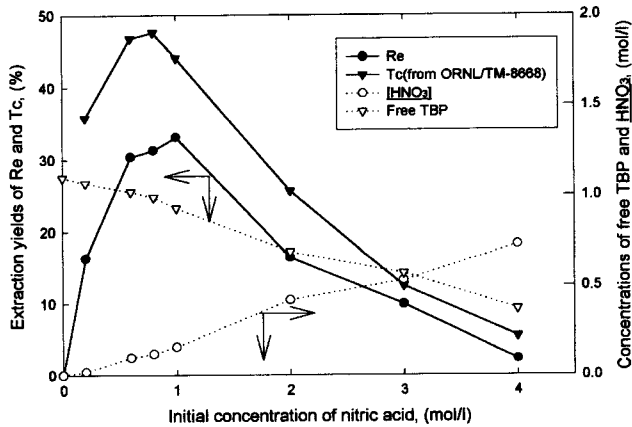
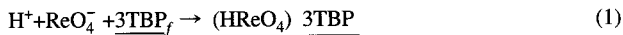
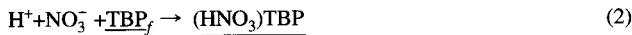


Fig. 1. Extraction yields of Re and concentrations of free TBP and nitric acid in organic phase with nitric acid concentration at 30 % TBP and 0.015 M Re.



여기서 밑줄은 유기상을,  $\text{TBP}_f$ 는 추출반응에 참여하지 않은 즉, 자유 TBP 농도(free TBP concentration)를 의미한다.  $\text{Re-HNO}_3$  계의 경우 TBP에 의한 질산의 추출이 식 (2)와 같이 이루어지므로 자유 TBP의 농도는  $[\text{TBP}]_f = [\text{TBP}]_t - [\text{HNO}_3] - 3[\text{HReO}_4]$  의해 계산되어 진다. 이때  $[\text{TBP}]_f$ 는 초기 TBP 농도로 30 % TBP의 경우 1.1 M이다.



그리고  $\text{HReO}_4$ 의 해리상수(dissociation constant)가 17.8임을 고려하여 [13], 수용상에서 완전히 해리된다고 가정하면 Re의 분배계수,  $D_{\text{Re-HNO}_3}$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$D_{\text{Re-HNO}_3} = K_{\text{Re-HNO}_3} [\text{H}^+] [\text{TBP}]_f^3 \quad (3)$$

여기서  $K_{\text{Re-HNO}_3}$ 는 식 (1)의 평형상수를 의미한다.

식 (3)으로부터 Re의 추출은 수용상에서의  $[\text{H}^+]$  농도와 유기상에서의 자유 TBP 농도 간의 경쟁반응으로 자유 TBP 농도에 의해 보다 크게 영향을 받을 수 있다. 그러므로 질산농도 1 M 이하에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 질산이 추출된 후에도 Re를 추출할 TBP의 농도 즉, 자유 TBP 농도가 Re를 추출하기에 충분한 만큼 여유가 있어 질산농도의 증가에 따라 추출률이 증가되는 반면에 1 M 이상의 질산에서는 질산농도 증가에 따라 상당량의 질산이 추출되고, 이로 인하여 Re의 추출에 이용될 TBP의 농도가 상대적으로 많이 감소하여 질산농도가 증가함에 따라 불균형하고 추출률이 급격히 감소한 것으로 생각된다. 또한 Pruet[14]이 수행한 Tc과 비교하여 보면 추출 거동이 거의 비슷함을 확인할 수 있다. 이는 Re와 Tc이 질산매질에서 각각  $\text{ReO}_4^-$  및  $\text{TcO}_4^-$  즉, VII가의 산화가 상태로 존재하며 이의 화학적 성질이 유사한데 기인하는 것 같다. Tc의 추출능은 분배계수 측면에서 약 1.5-2.5배 정도 Re 보다 높은 것으로 보고되고 있는데 [15], 본 연구의 결과로도 이를 확인할 수 있다. 이외에도 초기 질산 농도를 약 4 M 정도까지 높여주면 TBP에 추출된 Re를 효과적으로 역추출할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에는 2 M  $\text{HNO}_3$  및 30 % TBP에서 Re의 농도 변화에 따르는 Re의 추출률이 나타나 있다. Re의 농도에 따라 거의 영향이 없음을 알 수 있다. 이는 초기 Re 농도의 변화에 비해 자유 TBP의 농도가 상대적으로 큰데 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 3에는 0.015 M Re 및 2 M  $\text{HNO}_3$ 에서 자유 TBP의 농도 변화에 따르는 Re의 추출률 및 분배계수로서, 자유 TBP 농도 증가에 따

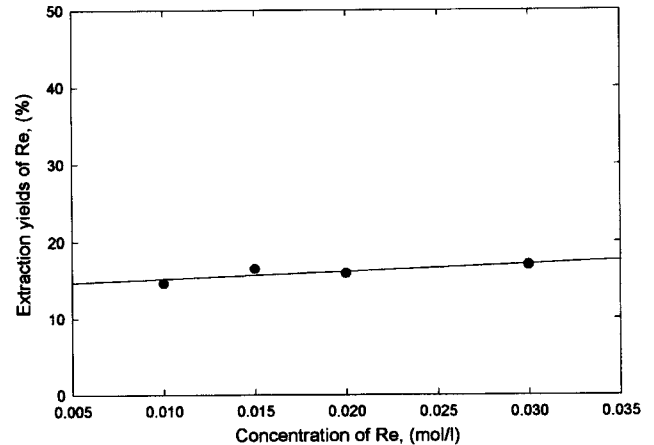


Fig. 2. Extraction yields of Re with concentration of rhenium at 30 % TBP and 2 M  $\text{HNO}_3$ .

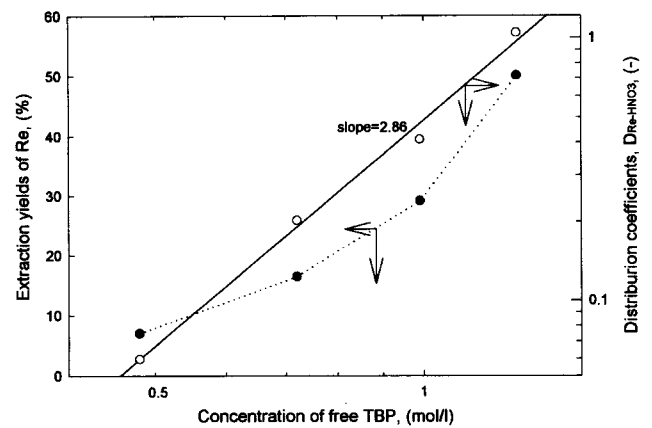


Fig. 3. Extraction yields and distribution coefficients of Re with concentration of free TBP at 0.015 M Re and 2 M  $\text{HNO}_3$ .

라 추출률이 증가하며 1.27 M(초기 TBP의 농도 50%)의 경우 약 51 % 정도가 추출됨을 알 수 있다. 이는 식 (3)에서 보는 바와 같이 수용상의  $[\text{H}^+]$  농도가 거의 일정한 상태에서 Re의 추출은 자유 TBP 농도에 크게 영향을 받고 있음을 나타낸 것이다. 또한 Re의 분배계수 영향은 자유 TBP 농도에 2.86승에 비례하는데 이는 지금까지 발표된 문헌과도 일치하고 있다 [10-12]. 여기서 중요한 점은 Re를 많이 추출한다는 차원에서 TBP 농도를 증가시키는 것은 농도 증가에 따라 유기상의 비중(density)과 점도(viscosity)가 함께 높아져 연속공정 조업에 어려움이 뒤따르게 되므로 적절량을 선정해야 한다. 통상 연속공정 조업시 30 % TBP가 추천되고 있다.

Fig. 4에서는 0.015 M Re, 2 M  $\text{HNO}_3$  및 30 % TBP에서 O/A 비 변화에 따르는 Re의 추출률이 나타나 있다. 이는 앞서 언급한 것과 같이 TBP의 농도를 30 % 이상 높이는 경우 조업상의 어려움이 있으므로 이를 극복하는 방안의 하나로 O/A 비를 변화시킬 수 있으나, 이 또한 3 이상에서는 연속공정 조업시 상역전 현상(phase reverse phenomena) 등 나쁜 영향을 야기시킬 수 있어 O/A=2까지 한정하여 수행하였다. O/A 비 증가에 따라 추출률이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있으며, O/A=2에서 약 53 % 정도가 추출됨을 알 수 있다. 이는 O/A 비 증가에 따라 유기상 내 자유 TBP 농도가 증가된 데 기인한 것으로, 동일 상비에서 TBP의 농도를 증가시켜 주는 것과 같은 효과를 나타낸다.

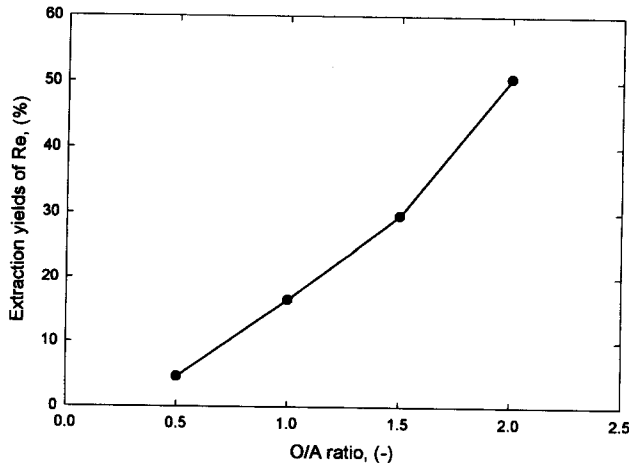


Fig. 4. Extraction yields of Re with O/A ratio at 30 % TBP, 0.015 M Re and 2 M HNO<sub>3</sub>.

### 3-2. 2 성분계(Re-x element(x : U, Zr, Mo, Fe, Nd)-HNO<sub>3</sub>)

Re의 추출에 미치는 공존원소들의 영향을 조사하기 위하여 기준이 되는 Re에 U, Zr, Mo, Fe 및 Nd 등을 각각 하나씩 첨가하여 수행하였다. 이후 연구는 실제 HLW의 질산농도가 2 M이고, Tc의 농도가 0.015 M임을 고려하여 질산농도는 2 M, Re의 농도는 0.015 M로, 그리고 TBP 농도는 30 %로 고정하였다.

Fig. 5에는 2성분계를 구성하기 위하여 첨가된 U, Zr, Mo, Fe 및 Nd의 농도 변화에 따른 Re의 추출률이 나타나 있다. 동일한 조건에서 Re이 단독으로 존재할 때의 추출률이 약 16.5 % 정도임을 고려할 때 Mo, Fe 및 Nd 등의 첨가는 Re의 추출률에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이는 Re이 상기 원소와는 착물(complex)을 형성하지 않고, 단지 질산에 의해 Re이 추출됨을 보여주는 것으로, 실험조건은 다르지만 Wilson의 결과와 일치하고 있다[16]. 그러나 U 또는 Zr이 첨가될 시에는 농도 증가에 따라 추출률이 증가하며 증가의 폭 또한 U 보다는 Zr이 큼을 알 수 있다. 이는 앞의 원소와는 달리 Re이 U(VI) 또는 Zr(IV)와 착물을 형성하여 추출된 데 기인하는 것 같다.

지금까지 U 또는 Zr이 첨가된 계에서의 Re 추출은 질산에 의한 Re의 추출 즉, (HReO<sub>4</sub>) 3TBP의 추출이 무시된 상태로,

UO<sub>2</sub>(ReO<sub>4</sub>) (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TBP 또는 Zr(ReO<sub>4</sub>) (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 2TBP 형태로 다음과 같은 반응에 의해 추출된다고 보고되고 있다[11, 17-19].

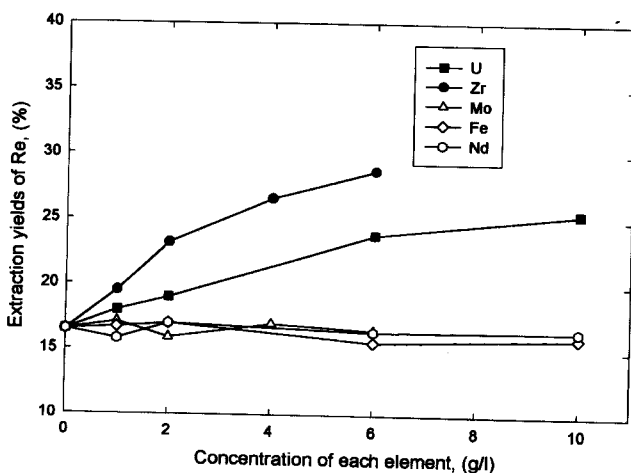
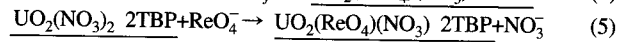
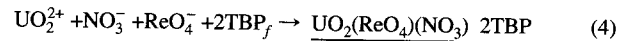
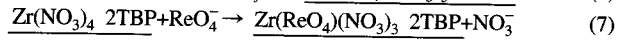
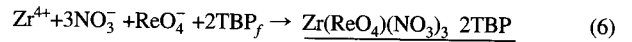


Fig. 5. Extraction yields of Re with concentration of each element in 0.015 M Re-x element - 2 M HNO<sub>3</sub> system.

U첨가시:



Zr 첨가시:



그러나 본 연구계와 같이 질산농도 2 M에서 약 16.5 % 정도의 Re이 추출되고 있는 경우 질산에 의한 Re 추출을 무시할 수 없으며, 특히 Zr의 경우 식 (6)에 의한 반응을 가정할 시 Re이 Zr과 함께 추출되는 것인데도 불구하고 Fig. 7에서 보여주는 것과 같이 Zr의 추출률이 매우 적어 이의 적용에 무리가 있다. 그러므로 본 연구에서는 Re의 추출반응을 질산에 의한 추출과 U의 경우는 식 (5), Zr의 경우는 식 (7)에 의한 추출이 함께 이루어진다고 가정하여 수행하였다. 이 때 Re의 분배계수,  $D_{\text{Re-U}}$  및  $D_{\text{Re-Zr}}$ 은 다음과 같이 각각 표현된다.

$$\text{U 첨가시: } D_{\text{Re-U}} = D_{\text{Re-HNO}_3} + K_{\text{Re-U}} \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \text{TBP}]/[\text{NO}_3^-]}{[\text{ReO}_4^-]} \quad (8)$$

$$\text{Zr 첨가시: } D_{\text{Re-Zr}} = D_{\text{Re-HNO}_3} + K_{\text{Re-Zr}} \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \text{TBP}]/[\text{NO}_3^-]}{[\text{ReO}_4^-]} \quad (9)$$

여기서  $D_{\text{Re-HNO}_3}$ 은 U 또는 Zr이 첨가되지 않은 질산계에서의 Re 분배계수로 식 (3)과 같이 표현되며,  $K_{\text{Re-U}}$  및  $K_{\text{Re-Zr}}$ 은 각각 식 (5) 및 식 (7)의 평형상수를 의미한다.

Fig. 6은 식 (8), (9)로부터  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \text{TBP}]/[\text{NO}_3^-]$ 와  $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \text{TBP}]/[\text{NO}_3^-]$ 에 대한  $(D_{\text{Re-U}} - D_{\text{Re-HNO}_3})$ 와  $(D_{\text{Re-Zr}} - D_{\text{Re-HNO}_3})$ 의 변화를 나타낸 것으로 U의 경우 기울기는 0.93, Zr의 경우 1.08 정도를 얻어 상기 추출식을 만족시키고 있음을 확인할 수 있고, 이때 절편으로부터  $K_{\text{Re-U}}$  및  $K_{\text{Re-Zr}}$  값을 각각 6.03 및 478.6을 얻었다. 이는 Re이 U 보다는 Zr에 더 강력하게 결합되어 추출됨을 보여 주는 것으로, 추출률의 증가폭이 U 보다는 Zr이 크다는 것과 일치하고 있다. 상기 현상은 Tc를 대상으로 미량의 Zr을 첨가하여 수행한 Macasek의 결과[19]와는 유사한 경향이지만, Re을 대상으로 U를 첨가하여 수행한 Pruett 결과와는 상반된다[14]. 이는 초기 U의 농도가 0.2-1.0 M로 본 연구보다 매우 높은 영역의 농도로서 TBP에 의해 U이 우선적으로 추출되어 Re이 추출할 수 있는 자유 TBP의 농도가 매우 감소한 데 기인하는 것 같다.

Fig. 7에는 2성분계를 구성하기 위하여 첨가된 U, Zr, Mo, Fe 및 Nd의 농도 변화에 따른 이들 원소의 추출률이 나타나 있다. U를 제외하고는 거의 추출되지 않으며, U의 경우 약 95 % 정도가 추출되었다. 이는 U를 제외하고는 첨가된 각 원소의 TBP에 대한 분배계수 값

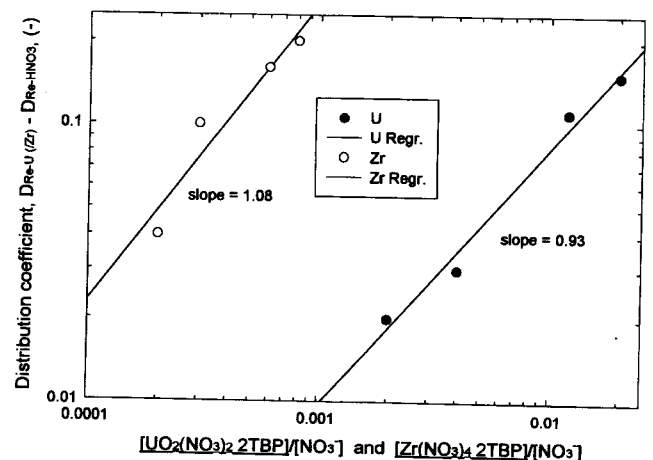


Fig. 6.  $(D_{\text{Re-U}} - D_{\text{Re-HNO}_3})$  and  $(D_{\text{Re-Zr}} - D_{\text{Re-HNO}_3})$  as a function of  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \text{TBP}]/[\text{NO}_3^-]$  and  $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \text{TBP}]/[\text{NO}_3^-]$ .

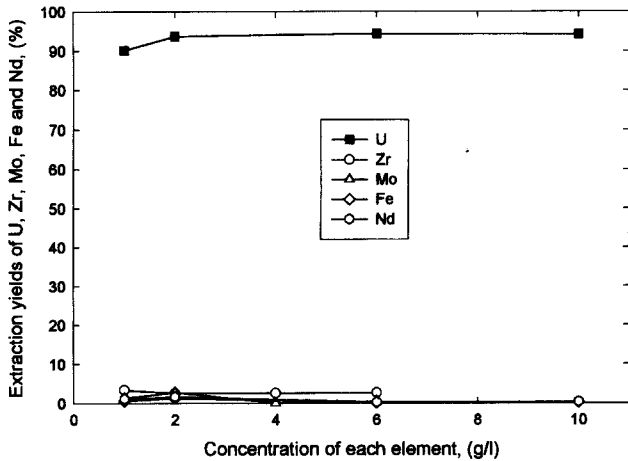


Fig. 7. Extraction yields of U, Zr, Mo, Fe, and Nd with concentration of each element in 0.015 M Re-x element-2 M HNO<sub>3</sub> system.

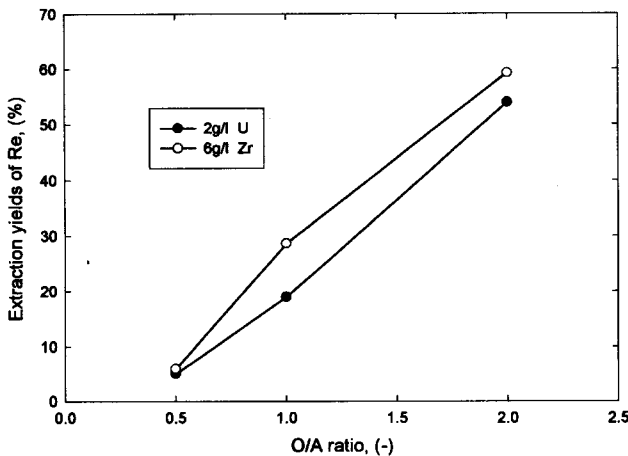


Fig. 8. Extraction yields of Re with O/A ratio in 0.015 M Re-x element-2 M HNO<sub>3</sub> system.

이 0.01 이하로 매우 적는데 기인하며[9], U와 Re만을 공추출하여 분리한다는 본 연구의 목적을 만족시키고 있다. 그리고 2 g/l의 U 및 6 g/l의 Zr을 각각 첨가한 상태에서 O/A 비 변화에 따른 Re의 추출률을 Fig. 8에 나타내었는데, O/A비 증가에 따라 추출률이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있음을 재 확인할 수 있었다.

Fig. 9에는 O/A 비 변화에 따른 U 및 Zr의 추출률이 나타나 있다. U의 경우 U의 농도 및 O/A 비의 증가에 따라 추출률이 증가하는데 반하여, Zr의 경우는 거의 영향이 없음을 알 수 있다. 다만 Zr 농도가 6 g/l, O/A 비가 2인 조건에서는 Zr의 상당량이 공추출되고 있다. 이는 HLW 내에 Zr의 함량이 0.069 M(약 6.29 g/l)임을 고려할 때[5], 본 연구의 목적인 U와 Re만을 공추출하여 분리하고 기타 원소는 추산상에 떨어뜨리기 위해서는 O/A 비는 2 이하 약 1.5 정도에서 조업되어야 할 것으로 판단된다.

### 3-3. 3 성분계(Re-U-Zr-HNO<sub>3</sub>)

공존원소 중에서 Re의 추출에 영향을 미치는 원소인 U와 Zr만을 혼합하여 각 원소의 농도 조성을 변화시키면서 주 영향 원소를 고찰하기 위하여 수행하였다.

Fig. 10에는 U와 Zr의 농도 변화에 따르는 Re의 추출률이 나타나 있다. U의 농도 변화에는 거의 영향이 없으나, Zr의 농도 증가에 따라서는 추출률이 증가함을 알 수 있다. 특히 6 g/l의 Zr이 단독으로 첨

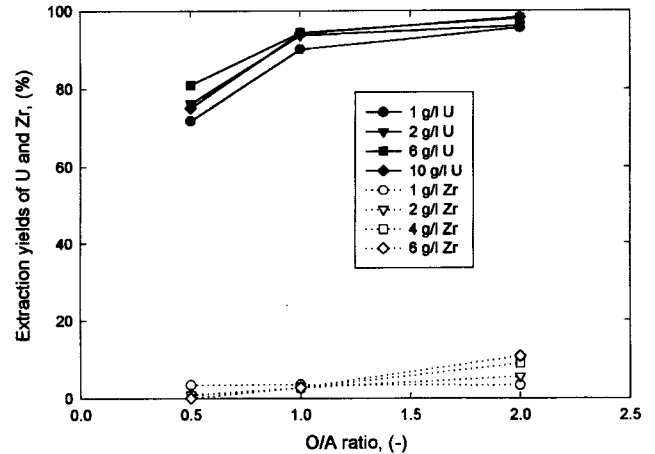


Fig. 9. Extraction yields of adding elements with O/A ratio in 0.015 M Re-x element-2 M HNO<sub>3</sub> system.

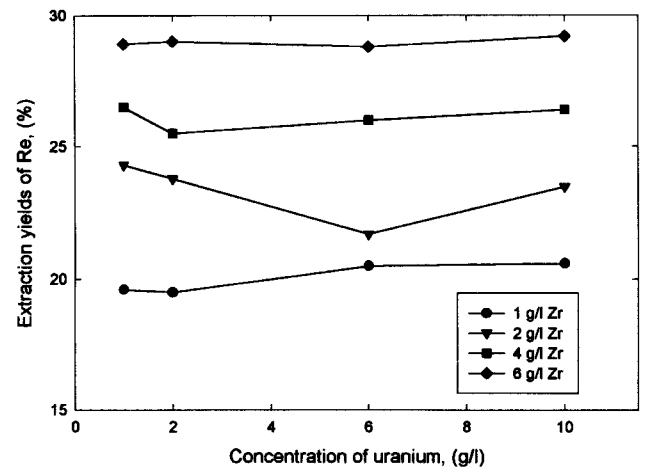


Fig. 10. Extraction yields of Re with concentration of uranium in 0.015 M Re-x U-y Zr-2 M HNO<sub>3</sub> system.

가될 때의 Re 추출률이 28.7%인 것을 고려하여 볼 때 6 g/l의 Zr에 10 g/l의 U이 공존하고 있어도 Re의 추출률이 29.2% 정도로 거의 실험오차 범위에서 변화하고 있다. 이는 Re이 U와 Zr에 모두 착물을 형성하여 즉, Re의 분배계수가 다음과 같이 표현되어,

$$D_{Re} = D_{Re-HNO_3} + K_{Re-U} \frac{[UO_2(ReO_4)(NO_3)_2 TBP]/[NO_3^-]}{+ K_{Re-Zr} \frac{[Zr(ReO_4)(NO_3)_3 \cdot 2TBP]/[NO_3^-]}{}} \quad (9)$$

추출률의 상승효과(synergetic effect)를 갖고 있을 것이라고 예상했던 결과를 벗어난 것으로, 미량의 U와 Zr이 공존하고 있을 때는 Re이 Zr에만 영향을 받아 추출되는 것으로 사료된다. 이런 현상은 U 농도가 높은 다성분계 용액에서 Tc를 대상으로 하여  $K_{Tc-U}$  및  $K_{Tc-Zr}$ 가 각각 0.33, 1670으로 얻어진 결과[20]와 유사한 경향이다. 이에 대한 원인 규명은 Re의 추출에 앞서 Zr에 대한 추출 거동이 보다 상세히 규명되어야 하는데 본 연구에서는 Re의 추출에 주안점을 두어 이에 대한 연구는 미비하였고, 또한 3성분계에서 얻은 Zr의 분배계수 값이 서로 다양하게 나타나 이를 수행하지 못했다.

### 3-4. 9 성분계(Re-U-Zr-Mo-Fe-Nd-Y-Cs-Sr-HNO<sub>3</sub>)

Fig. 11에는 O/A=1과 1.5에서 함께 첨가된 각 원소의 추출률을 나타내었다. 전절에서 고찰한 것과 같이 Re와 U를 제외하고는 거의 추출되지 않고 있고 있으며, O/A=1에서 Re는 28.1%, U는 96.1%가

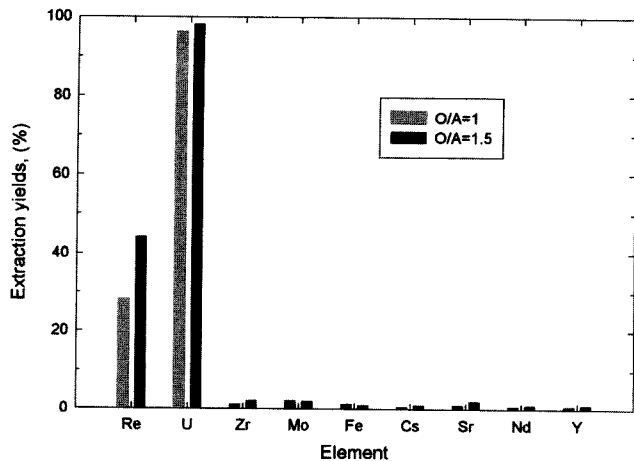


Fig. 11. Extraction yields of each element in 9 components system at O/A=1 and O/A=1.5.

추출되었다. 이는 6 g/l의 Zr이 단독으로 첨가된 경우 Re의 추출률이 28.7 %인 것과 비교하면 거의 일치하고 있어, Re의 추출은 주로 Zr에만 영향을 받고 있음을 재확인할 수 있다. 그리고 O/A=1.5의 조건에서 Re 및 U의 추출률이 각각 44.1 %, 98.1 %여서 U와 Re만을 공추출하여 분리한다는 본 연구의 목적을 만족시키기 위해서는 TBP의 농도를 증가시키는 것 보다는 O/A 비를 1.5 정도로 증가하여 수행하는 것이 바람직하다.

#### 4. 결 론

(1) 1성분계(Re-HNO<sub>3</sub>)에서의 Re 추출률은 질산농도 1 M까지는 질산농도 증가에 따라 추출률이 증가하다가 1 M 이후에서는 급격히 감소하며, Re의 농도 증가에 따라서는 거의 영향을 받지 않는다. 그리고 TBP 농도 및 O/A 비 증가에 따라 추출률이 증가하며 50 % TBP 및 O/A=2에서 각각 51.1 %, 50.6 % 정도가 추출되었다.

(2) 2성분계(Re-x element-HNO<sub>3</sub>)에서의 Re 추출률은 U와 Zr이 각각 첨가되는 경우를 제외하고는 거의 영향이 없다. U 또는 Zr이 첨가된 경우 Re이 유기상에 추출된 U 또는 Zr과 착물을 형성하여 U 및 Zr의 농도 증가에 따라 추출률이 증가하였다. 2 g/l의 U 또는 6 g/l의 Zr이 각각 첨가되는 경우 Re의 추출률은 각각 19 %, 28.7 %였다. 또한 U를 제외하고는 첨가된 각 원소 즉, Zr, Fe, Mo, Nd 등은 거의 추출되지 않고 있으며, 2 g/l의 U이 첨가시 약 93.8 % 정도의 U이 공추출되었다.

(3) U와 Zr이 공존하고 있는 3성분계(Re-U-Zr-HNO<sub>3</sub>)에서의 Re 추출률은 U의 농도 변화에는 거의 영향이 없으나, Zr의 농도 증가에 따라서는 추출률이 증가하였다. 그러므로 Re이 U보다 Zr에 더 강력하게 착물을 형성하고 있음을 알 수 있다.

(4) 9성분계(Re-U-Zr-Mo-Fe-Nd-Y-Cs-Sr-HNO<sub>3</sub>)에서의 각 원소의 추출률은 Re와 U를 제외하고는 거의 추출되지 않으며, O/A=1.5에서 Re 및 U의 추출률이 각각 44.1 %, 98.1 %였다. 그러므로 U와 Re만을 공추출하여 분리한다는 본 연구의 목적을 만족시키는 조업 조건으로는 TBP의 농도를 증가시키는 것 보다는 O/A 비를 1.5 정도로 증가하

여 수행하는 것이 바람직하다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구 결과입니다. 그리고 각 원소의 농도 분석을 수행해 준 화학분석실에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. OECD Final Report : "Status and Assessment Report on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation," NEA/PTS/DOC (98)4(1998).
2. Lelievre, D., Boussier, H., Grouiller, J. P. and Bush, R. P.: "Perspectives and Cost of Partitioning and Transmutation of Long-Lived Radionuclides," EUR-17485 (1996).
3. Kwon, S. G., Hwang, D. S., Chung, D. Y., Lee, E. H. and Yoo, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 707(1998).
4. Liser, K. H.: *Radiochim. Acta*, **63**, 5(1993).
5. Kondo, Y. and Takitsuka, T.: "Technology Assessment of Partitioning Process," JAERI-M-94-067(1994).
6. Suzuki, S. and Tachimori, S.: "Extraction of Tc by Monoamides in the Presence of Zr and U," GLOBAL'95, Versailles, France, 1216 (1995).
7. Takeuchi, M., Tanaka, S. and Yamawaki, M.: *Radiochim. Acta*, **63**, 97(1993).
8. Kawasaki, M., Omori, T. and Hasegawa, K.: *Radiochim. Acta*, **63**, 53(1993).
9. Lee, E. H., Kim, K. W., Lim, J. G., Kwon, S. G. and Yoo, J. H.: *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **9**(2), 232(1998).
10. Pruett, D. J.: *Sep. Sci. & Tech.*, **16**(9), 1157(1981).
11. Jassim, T. N., Lljenzin, J. O. and Persson, G.: *Radiochim. Acta*, **33**, 163(1983).
12. Pruett, D. J. and McTaggart, D. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2109 (1981).
13. Dean, J. A.: "Lange's Hand Book," 3rd Ed., McGraw Hill Book Company(1985).
14. Pruett, D. J.: "The Solvent Extraction of Heptavalent Technetium and Rhenium by Tributyl Phosphate," ORNL/TM-8668(1984).
15. Pruett, D. J.: *Radiochim. Acta*, **28**, 153(1981).
16. Garraway, J. and Wilson, P. D.: *J. Less Common Met.*, **106**, 183 (1985).
17. Jassim, T. N., Lljenzin, J. O., Lundqvist, R. and Persson, G.: *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **2**(3), 405(1984).
18. Jassim, T. N., Persson, G. and Lljenzin, J. O.: *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **2**(7), 1079(1984).
19. Macasek, F.: *Radiochem. Radioanal. Letters*, **22**(3), 175(1975).
20. Kolarik, Z. and Dressler, P.: *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **7**(4), 625 (1989).