

TBP 추출제에 의한 Neptunium의 산화 추출 거동

이일희[†] · 임재관 · 김광욱 · 권선길 · 유재형 · 박현수

한국원자력연구소

(1999년 5월 18일 접수, 1999년 6월 23일 채택)

Extraction and Oxidation of Neptunium from the Simulated Solution by TBP(tributyl phosphate)

Eil Hee Lee[†], Jae Kwan Lim, Kwang Wook Kim, Seon Gil Kwon,
Jae Hyung Yoo and Hyun Soo Park

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 18 May 1999; accepted 23 June 1999)

요 약

TBP 추출제에 의한 Np의 추출률은 산화제의 첨가 여부에 관계 없이 질산 농도 증가에 따라 증가하였다. 산화제가 첨가되지 않은 경우 2 M 질산에서 약 12%가 추출되었으며, 4 M 질산에서는 불균등화 반응에 의거 약 56%가 추출되었다. 그러나 1 g/L의 NH_4VO_3 산화제가 첨가된 경우는 Np(V)가 Np(VI)로 산화되어 2 M 질산에서도 약 75%가 추출되었다. 그리고 Np에 U이 단독으로 첨가된 경우 Np의 추출률은 U 농도 증가에 따라 감소하며, 10 g/L의 U 경우 약 66.3%가 추출되었다. 반면에 Zr의 경우 Zr의 농도 증가에 따라 $88 \pm 2\%$ 가 추출되어 Zr의 농도에는 거의 영향이 없었으며, Np이 단독으로 존재할 때의 추출률인 75% 보다 약 13-15% 정도 증가되는 상승 효과를 보이고 있다. U과 Zr이 함께 공존하고 있는 경우 또한 Zr의 농도에는 거의 영향이 없었으나, U의 농도 증가에 따라 추출률이 감소하였다. U 농도가 5 g/L 이하에서는 Zr에 의한 상승 효과로 $88 \pm 2\%$ 가 추출된 반면에, U의 농도가 10 g/L에서는 Zr에 의한 상승 효과와 U 농도 증가에 따른 감소 효과에 의해 $82 \pm 1\%$ 가 추출되었다. 마지막으로 9성분계에서의 Np 및 U의 추출률은 각각 89%, 93%였고 기타 Zr, Fe, Mo, Nd, Y, Cs 및 Sr 등은 약 5% 미만이 추출되었다.

Abstract – The extraction yields of Np(E_{Np}) by solvent extraction with tributyl phosphate in n-dodecane(TBP/NDD) increased with concentration of HNO_3 regardless of oxidant. Without oxidant, E_{Np} was about 12% at 2 M HNO_3 and increased to 56% at 4 M HNO_3 due to the disproportionation of Np(V) to Np(VI) and Np(IV). Adding the NH_4VO_3 of 1 g/L, as a oxidant, E_{Np} was about 75% at 2 M HNO_3 . This was attributable to the oxidation of Np(V) to Np(VI). In the presence of U or Zr, E_{Np} decreased with concentration of U and was about 66.3% at U of 10 g/L. On the other hand, E_{Np} had no effect with concentration of Zr and was in the range of $88 \pm 2\%$. It was found that E_{Np} adding Zr was more enhanced about 13-15% than that of Np only. In the presence of both U and Zr, E_{Np} also had no effect with concentration of Zr and slightly decreased with concentration of U. When U was less than 5 g/L, E_{Np} was in the range of $88 \pm 2\%$ by the synergetic effect of Zr only. At U of 10 g/L, however, E_{Np} was $82 \pm 1\%$ by the synergetic effect of Zr and decreasing effect of U. In the 9 components system containing the NH_4VO_3 of 1 g/L, the extraction yields of Np and U were about 89% and 93%, respectively, and those of Fe, Mo, Zr, Y, Cs and Sr were below 5%. Therefore, Np and U could be effectively co-separated from the simulated HLW solution by controlling the oxidation state of Np.

Key words: Neptunium, Oxidation/Reduction, Tributyl Phosphate, Solvent Extraction

1. 서 론

고준위 방사성 폐기물(HLW: high-level radioactive waste)의 일반적인 관리 개념은 HLW 전부를 유리 고화하여 깊은 지층에 영구 처분한다는 것이나, 최근에 들어서는 HLW의 방사성 독성(radiological toxicity) 감소, HLW의 부피 감용 및 HLW에 함유되어 있는 유용원

소의 재활용, 나아가서는 HLW의 새로운 관리 체계를 구축한다는 차원에서 균분리/소멸처리(partitioning and transmutation)에 관한 연구가 원자력선진국을 중심으로 활발하게 수행되고 있다[1, 2]. 이 중 균분리는 HLW에 함유된 방사성 핵종을 화학적 특성이 유사한 핵종군 즉, 장수명 핵종군(long-lived nuclides: Am, Cm, Np, Tc 등), 고방열성 핵종군(Cs, Sr), 백금족원소(Pd, Ru, Rh)군 및 기타 원소군으로 나누어 분리하는 것이다.

상기 장수명 핵종군 중에서도 Np(neptunium)은 방사성 독성이 크

[†]E-mail: nehlee@nanum.kaeri.re.kr

고, 다른 장수명 핵종인 Am(amerium), Cm(curium)보다 지하에서의 핵종 이동(migration)이 빠르기 때문에 ANL(annual limit of intake) 개념이 도입된 ICRP(international commission on radiation protection) 30에 의거 우선적으로 분리해야 할 핵종으로 권고되고 있다[3].

또한 Np는 산화상태(oxidation state) 상태 및 고유 특성이 Am, Cm 등과 상이하여 이를 함께 분리할 수 없고 따로 개별적으로 분리해야 하는 것으로 고찰되고 있다. 그리고 질산 매질에서의 Np의 산화 상태는 IV가, V가 및 VI가로 존재하며, 특히 2 M 이하의 질산 용액에서는 주로 Np(V)로, 3 M 이상의 질산 용액에서는 불균등화(disproportionation) 반응에 의거 Np(IV) 및 Np(VI) 등이 존재한다고 발표되고 있다[4-6].

TBP(tri-butyl phosphate)에 의한 Np의 추출능은 Np(VI)>Np(IV)>>>Np(V) 순으로 알려져 있으며, Np(V)는 어떤 추출제에 의해서도 추출력이 낮고, 유기상으로 추출된 Np 또한 Am, Cm 및 희토류 원소군(RE: rare earth element)을 역추출할 수 있는 질산 농도의 조건에서도 역추출이 되지 않는 것으로 보고되고 있다[4, 5]. Np(V)의 추출성을 향상시키기 위해서는 V(V), Ce(IV), KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 등의 산화제나 HAN(hydroxyl amine nitrate), U(IV) ferrous sulfamate 등의 환원제를 첨가하여 추출성이 높은 Np(VI)나 Np(IV)로 산화 상태를 변화시켜 수행한다. 그러나 강력한 산화제(KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ce(IV) 등)의 경우 Np를 모두 Np(VI)로 산화시켜 유기상으로 모두 추출할 수 있으나, 이는 공존하는 타 원소에 영향을 미칠 수 있고, 특히 Ru(ruthenium)은 모두 RuO_4 로 산화시켜 휘발하게 된다[6]. 이 외에도 유기상으로 추출된 Np(VI)를 Np(V)로 다시 환원하여 역추출하는 데도 문제점을 야기시킬 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 산화제로 Np만을 TBP에 추출성이 제일 좋은 Np(VI)로 산화시키고, 기타 원소에는 별 영향을 미치지 않는 V(V)를 선정하였다[7, 8].

지금까지 TBP에 의한 Np의 분리는 U(uranium)의 농도가 높은 영역(약 0.1 M 이상)에서 Np이 U와 함께 상당량이 공추출(co-extraction)되고, 나머지는 추잔상(raffinate)에 분배되어 존재하고 있음으로 이를 제거하는 즉, U의 정제도를 향상시키는 차원에서 주로 연구가 수행되었을 뿐, 본 연구결과와 같이 U이 상대적으로 매우 적은 양(약 10^{-3} M 정도)이 존재하는 경우에서의 연구는 매우 미미한 실정에 있다. 특히 본 연구팀이 잠정적으로 설정하여 수행하고 있는 Fig. 1과 같은 균분리 공정개발 관점에서의 연구는 전무한 실정이다. 또한 상기 공

정에서는 Np이 TBP 및 DEHPA(di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid) 추출 단계에 각각 나누어 존재하고 있고, Tc(technetium)은 U의 농도가 높은 영역에서 일어나는 추출 거동과는 매우 상이하게 거의 모두가 추출되는 결과를 얻었다[9]. 그러므로 방사성 핵종의 확산 방지 및 공정을 보다 단순화시키기 위해서는 장수명 핵종인 U와 Np 및 Tc를 TBP 추출 단계에서 모두 공추출하여 분리하는 공정 개발이 요구되며, 이에 앞서 U/Np만을 함께 추출할 수 있는 조건 설정이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 전 연구[10]에서 수행한 동일한 방법으로, Np의 산화 및 TBP에 의한 산화된 Np의 추출 거동 규명과 이때 공존하는 원소들의 영향 그리고 U와 Np 만이 공추출되고 기타 원소는 모두 추잔상에 잔존할 수 있는 조건 설정에 주안점을 두어 수행하였다.

2. 실험

2-1. 모의용액 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 Np과 미량의 U에, 산화가 III가의 MA(minor actinide) 및 RE의 대표원소로 Nd(neodymium) 및 Y(yttrium), 알칼리 금속의 Cs(cesium), 알칼리 토금속의 Sr(strontium), 그리고 용매추출 공정에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 Zr(zirconium), Mo(molybdenum) 및 Fe(iron) 등이 함유되어 있는 총 9성분계로 구성하였다. 용액 제조시 사용된 모든 시약(Mo를 제외하고는 모두 질산염 형태) 및 Np의 산화제로 이용한 NH_4VO_3 과 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 은 모두 특급 시약으로 기타의 정제 과정 없이 직접 사용하였다. 이때 U(Merk 사)와 Mo(Junsei 사)를 제외하고는 모두 Aldrich 사 제품이며, Np은 영국의 AEA technology사 제품의 방사성 동위 원소인 Np-237을 구입하여 사용하였다. 모의용액 내 각 원소의 화학적 조성 및 농도는 Table 1과 같다.

2-2. 추출용매 제조

TBP에 의한 질산의 추출은 $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{TBP} \rightarrow (\text{HNO}_3)_2\text{TBP}$ 로 알려져 있다. 여기서 밑줄은 유기상을 의미한다. 그러므로 TBP를 직접 사용하는 경우 추출 반응이 진행되는 동안 수용상의 질산 농도가 상당량 변화하게 되며, 이를 최소화하기 위해서는 Np의 추출 전에 유기상을 질산과 선평형(pre-equilibration)시켜야 한다. Table 2는 선평형 여부에 따른 수용상에서의 질산 농도로서, (1)*는 선평형을 거치지 않은 경우로 수용상의 질산 농도가 초기 질산 농도와 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 반면에 (2)**는 선평형을 거친 경우로 수용상의 질산 농도가 초기 질산 농도에 근접함을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 추출 용매는 추출제인 TBP를 희석제인 n-dodecane과 혼합한 후, 질산용액에 의해 선평형되어진 유기상을 다시 여과지로 미량의 수분을 제거하여

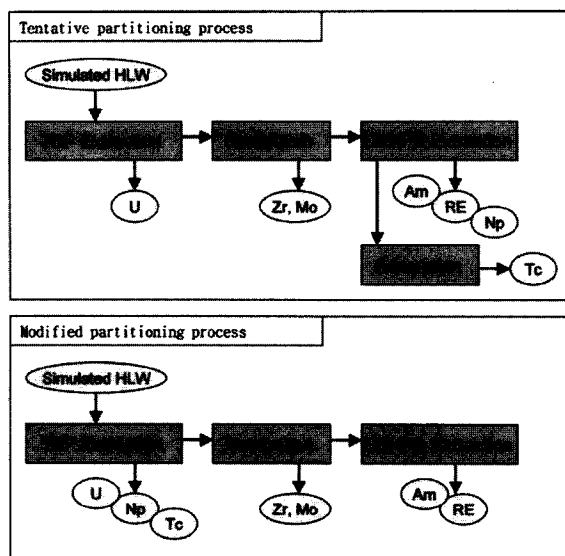


Fig. 1. Partitioning process of long-lived radionuclides which was established in this study.

Table 1. Chemical composition and concentration of the simulated HLW

Element	Compound	Concentration, (M)	
		Estimate HLW [11]	Simulated HLW
Np	Np-237	0.0015	Tracer
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^+	HNO_3	2.0	2.0

Table 2. Concentration of nitric acid in 30% TBP/dodecane

Initial concentration of HNO ₃ , [M]	Concentration of HNO ₃ in the aqueous phase, [M]	
	(1) ⁺	(2) ⁺⁺
1	0.83	0.96
2	1.68	1.96
3	2.54	2.96
4	3.42	3.94

(1)⁺: Equilibration between fresh aqueous and fresh organic phase(2)⁺⁺: Equilibration between fresh aqueous and once-equilibrated organic phase

준비하였다.

2-3. 실험방법

모든 실험은 각각의 실험조건에 맞추어 모의용액과 추출용매를 미리 제조하여, 상온에서 회분식으로 수행하였다. 산화 시험은 20 ml 용량의 vial에 모의용액과 산화제를 일정량 취한 후, 추출 시험은 산화된 모의용액과 추출제인 TBP/n-dodecane(이후 TBP로 기술)을 O/A(유기상 부피/수용상 부피)비=1로 취한 후, 온도 및 시간 조절기가 부착된 진탕기를 이용 각각 30분간 진탕하여 완전히 평형이 이루어지도록 한다. 그런 다음 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 수행하였다. 이때 유기상에 있는 금속이온의 농도는 물질 수지식에 의해 계산하였다.

2-4. 분석

수용상의 U, Zr, Mo, Nd 및 Y 농도는 ICP(inductive coupled plasma spectrophotometer, Model: Jobinyvon JY 38 Plus)에 의해, 기타 Fe, Cs 및 Sr의 농도는 A.A(atomic adsorption spectrophotometer, Perkin Elmer, Model: 3100)를 이용하여, 방사성 동위 원소인 Np-237은 LSC(liquid scintillation analyzer, Packard, Model: 2500TR/AB)를 이용하여 분석하였다. 그리고 수용상 내 질산 농도의 분석은 0.1N NaOH를 적정 용액으로 이용하여 자동 적정 분석기(Model: Metrohm 716 DMS Titrimo)로 각각의 수소 이온(H⁺) 농도를 분석하여 측정하였다. 한편 추출률(extraction yield)은 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(volume of organic phase/volume of aqueous phase)비

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

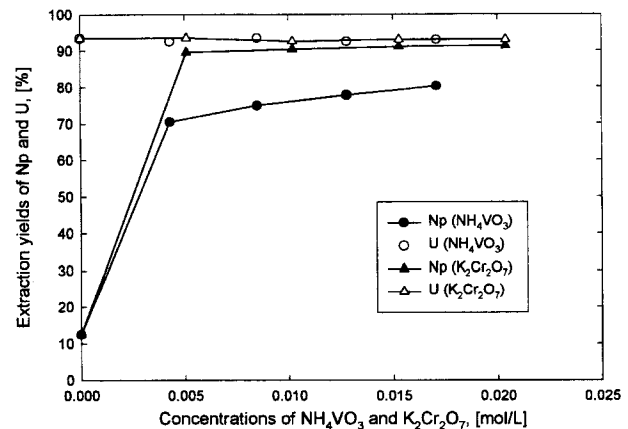
$C_{\text{Org.}}$: 유기상에서의 각 원소 농도(mol/L)

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

3. 실험결과 및 토의

Table 3. Standard reduction potentials for V, Cr, Np and U

Element	REDOX couple	Reduction-Oxidation system	Standard potential[12,13]
V	V^{+5}/V^{+4}	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.00 V
Cr	$\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.38 V
Np	$\text{Np}^{+5}/\text{Np}^{+4}$	$\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.68 V
	$\text{Np}^{+6}/\text{Np}^{+4}$	$\text{NpO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.92 V
	$\text{Np}^{+6}/\text{Np}^{+5}$	$\text{NpO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{NpO}_2^+$	1.15 V
U	$\text{U}^{+6}/\text{U}^{+4}$	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.33 V

Fig. 2. Extraction yields of U and Np with concentration of NH₄VO₃ and K₂Cr₂O₇ at 2 M HNO₃ and 30% TBP.

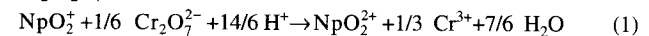
3-1. 단일성분계[Np(or U)-HNO₃]

3-1-1. 산화제 영향

Fig. 2에는 2 M HNO₃ 및 30% TBP에서 산화제 K₂Cr₂O₇ 및 NH₄VO₃의 농도 변화에 따르는 Np과 U의 추출률이 각각 나타나 있다. U의 추출률은 산화제의 종류 및 농도 변화에 따라 거의 영향이 없이 약 92% 정도가 추출되었다. 이는 U이 질산 용액에서 TBP에 대한 추출성이 좋은 U(VI) 즉, UO₂²⁺로 존재하는데, 그리고 산화제가 첨가되는 경우는 Table 3과 같이 V(V) 및 Cr(VI)의 표준환원전위(standard reduction potential)가 U(VI)/U(IV) 보다 커, U의 산화가 상태가 변화하지 않고 U(VI)로 존재하는데 기인한다.

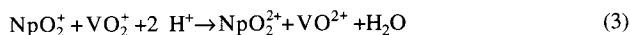
반면에 Np은 산화제가 첨가되지 않은 경우 약 12% 정도가 추출되었다. 이는 2 M의 질산에서 Np(V)가 약 90% 정도 존재한다는 Tanaka의 결과[14]와 유사한 경향으로, Np(V)의 분배계수가 0.01(추출률 약 1%) 정도임을 고려할 때[4-6] 본 연구에서 사용된 Np의 산화가 상태는 Np(V)가 88%, 기타 Np(VI) 및 Np(VI)가 12% 정도 함유되어 있음을 알 수 있다. 그리고 K₂Cr₂O₇의 경우 NH₄VO₃의 보다 약 10-20% 정도 Np의 추출률을 증가시키고 있어, K₂Cr₂O₇가 보다 강력한 산화제임을 알 수 있다. 또한 산화제 농도가 증가할수록 즉, K₂Cr₂O₇ 경우 89%에서 92%로, NH₄VO₃의 경우 70%에서 80%로 Np의 추출률이 다소 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 Np과 각 산화제간의 다음과 같은 반응식으로부터 설명될 수 있다. K₂Cr₂O₇ 및 NH₄VO₃에 의한 Np의 산화 반응은 각각 식 (1)과 (3)으로, 이때의 $[\text{NpO}_2^{2+}]/[\text{NpO}_2^+]$ 의 비 즉, Np(VI)/Np(V)비는 식 (2) 및 (4)로 나타낼 수 있다[6].

<K₂Cr₂O₇ 경우>



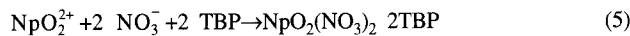
$$[\text{NpO}_2^{2+}]/[\text{NpO}_2^+] = K[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{1/6}[\text{H}^+]^{14/6}/[\text{Cr}^{3+}]^{1/3}; K = 7.74 \times 10^3 \quad (2)$$

<NH₄VO₃ 경우>



$$[\text{NpO}_2^{2+}]/[\text{NpO}_2^+] = K[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2/[\text{VO}^{2+}]; K=2.91 \times 10^{-3} \quad (4)$$

여기서 K 는 산화 반응의 평형상수(equilibrium constant)로서, Table 3의 표준환원전위로부터 계산되었다. 산화된 NpO_2^{2+} 즉, Np(VI) 의 TBP에 대한 추출반응은 식 (5)와 같이 알려져 있으며[4-6], 분배계수(distribution coefficient), $D_{\text{Np(VI)}}$ 는 식 (6)으로 표현된다.



$$D_{\text{Np(VI)}} = k [\text{NO}_3^-]^2 [\text{TBP}]^2 \quad (6)$$

여기서 k 는 추출 반응의 평형 상수이다. 상기 식으로부터 Np(V) 의 산화는 산화제의 농도 및 H^+ 농도에, 산화된 Np(VI) 의 추출은 NO_3^- 농도와 TBP 농도에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 Np 만의 추출률을 증가시키기 위해서는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 와 같은 강력한 산화제를 이용하는 것이 보다 효과적이지만, 강력한 산화제의 이용은 공존하는 타 원소에 영향을 미칠 수 있다. 즉, Ru 은 모두 RuO_4 로 산화시켜 휘발하게 되고, Ce (cerium)은 TBP에 추출성이 매우 낮은 Ce(III) 를 추출성이 높은 Ce(IV) 로 전환하게 되어[15], U 과 Np 만을 공추출하고 기타 원소는 모두 추잔상에 잔존하려는 본 연구의 목적을 만족시키지 못하고 있다. 이외에도 장치의 부식문제나 HLW 내 염(salt)의 증가 그리고 유기상으로 추출된 Np(VI) 를 다시 Np(V) 로 환원하여 역추출하는데도 문제점을 야기시킬 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 비록 산화력은 떨어지지만 Np 만을 산화시키고 기타 원소에는 별 영향을 미치지 않는 V(V) 즉, NH_4VO_3 를 산화제로 선정하였으며, 이 경우 1 g/L 이상에서는 거의 추출률의 변화가 적어 농도를 1 g/L(0.0085 M)로 고정하여 수행하였다.

3-1-2. 추출시간 영향

Fig. 3에는 1 g/L의 NH_4VO_3 , 2 M HNO_3 및 30% TBP에서 산화 시간(이때 추출시간은 30분으로 고정)과 추출시간(이때 산화시간은 20분으로 고정)의 변화에 따르는 Np 의 추출률을 나타내었다. 산화 시간 20분 또는 추출시간 10분 후에는 Np 의 추출률이 약 75% 정도에서 거의 일정해짐을 알 수 있다. 이는 Np 의 산화 및 추출 소요 시간이 각각 20분, 10분 정도가 소요됨을 의미하는 것이지만 본 연구에서는 충분히 평형에 도달하기 위하여 산화 및 추출 시간을 모두 30분으로 고정하였다.

3-1-3. 질산 농도, TBP 농도 및 O/A비의 영향

Fig. 4는 30% TBP에서 질산 농도 변화에 따르는 Np 의 추출률로서 산화제의 첨가 여부에 관계 없이 질산 농도에 따라 추출률이 증가하

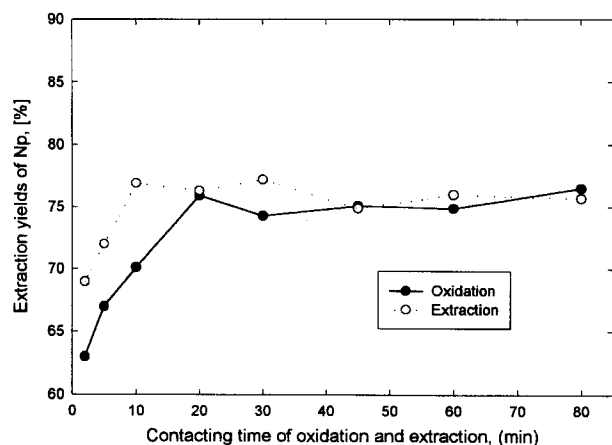


Fig. 3. Extraction yields of Np with contacting time of oxidation and extraction at 1 g/L NH_4VO_3 , 2 M HNO_3 and 30% TBP.

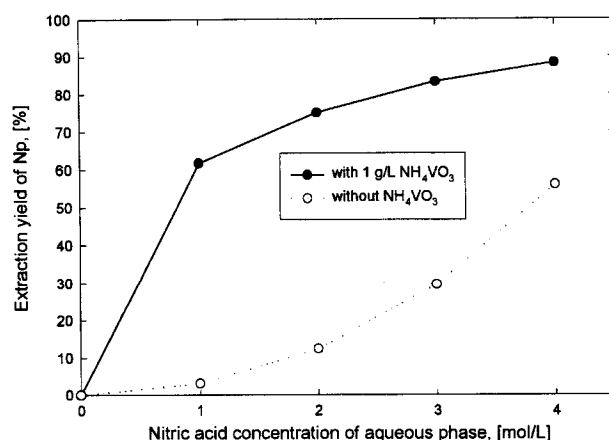


Fig. 4. Extraction yields of Np with concentration of HNO_3 at 30% TBP.

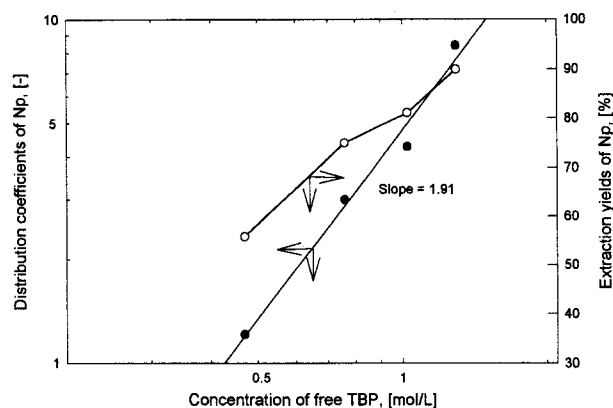


Fig. 5. Distribution coefficients and extraction yields of Np with concentration of free TBP at 1 g/L NH_4VO_3 , 2 M HNO_3 and 30% TBP.

는 경향을 보이고 있다. 산화제가 첨가(1 g/L의 NH_4VO_3)된 경우는 질산 농도가 증가함에 따라 Np(VI) 의 산화량이 증가하고, 추출 또한 NO_3^- 농도가 증가하여 추출이 증가된 것으로 판단된다. 반면에 산화제가 첨가되지 않은 경우 4 M 질산 용액에서도 약 56%가 추출되었는데, 이는 식 (7)과 같은 불균등화 반응에 의해 Np(V) 가 TBP에 추출성이 좋은 Np(VI) 및 Np(IV) 으로 일부 전환된 데 기인하는 것 같다[4, 5].

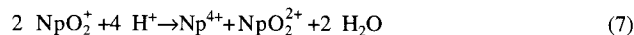


Fig. 5는 1 g/L NH_4VO_3 및 2 M HNO_3 에서 자유 TBP 농도 변화에 따른 Np 의 추출률 및 분배계수로서 자유 TBP 농도 증가에 따라 추출률이 증가하며, 1.27 M(초기 TBP의 농도 50%)의 경우 약 90% 정도가 추출되었다. 자유 TBP 농도는 추출반응에 참여하지 않는 TBP의 농도로, $[\text{TBP}]_f = [\text{TBP}]_i - [\text{HNO}_3]$ 에 의해 계산된다. 여기서 $[\text{TBP}]_i$ 는 초기 TBP 농도로 30% TBP의 경우 1.1 M이다. 또한 Np 의 분배계수 영향은 자유 TBP 농도의 1.91승에 비례하는데 Np 의 추출이 자유 TBP 농도의 2승에 비례하는 식 (6)을 거의 만족시키고 있으며, 이는 지금까지 발표된 문헌과도 일치하고 있다[4-6].

Fig. 6에는 1 g/L NH_4VO_3 , 2 M HNO_3 및 30% TBP에서 O/A비 변화에 따른 Np 및 U 의 추출률이 나타나 있다. O/A비 증가에 따라 추출률이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있으며, O/A=2에서 약 87%의 Np 과 약 98%의 U 이 각각 추출되었다. 이는 O/A비 증가에

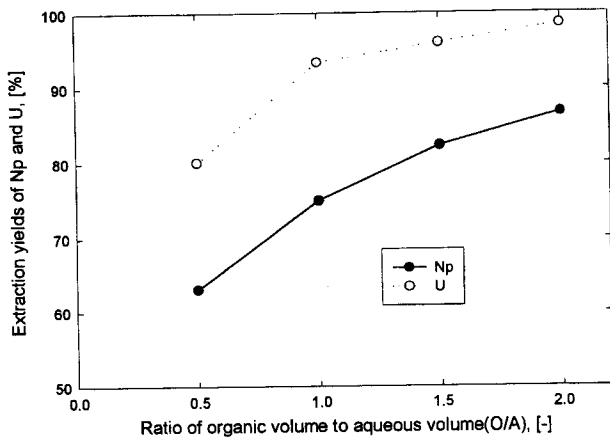


Fig. 6. Extraction yields of Np and U with O/A ratio at 1 g/L NH_4VO_3 , 2 M HNO_3 and 30% TBP.

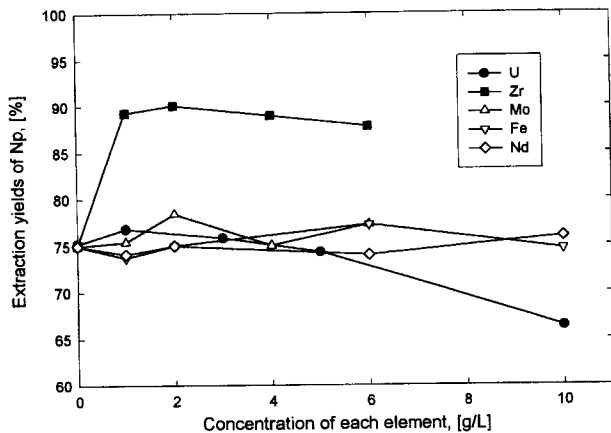


Fig. 7. Extraction yields of Np with concentration of each element in Np-x element-2 M HNO_3 system at 1 g/L NH_4VO_3 and 30% TBP.

따라 유기상 내 자유 TBP 농도가 증가된 데 기인한 것으로, 동일 상비에서 TBP의 농도를 증가시켜 주는 것과 같은 효과를 나타낸다.

3-2. 이성분계[Np-x element(x: U, Zr, Mo, Fe, Nd)- HNO_3]

Np의 추출에 미치는 공존 원소들의 영향을 조사하기 위하여 기준이 되는 Np에 U, Zr, Mo, Fe 및 Nd 등을 각각 하나씩 첨가하여 수행하였다. Fig. 7은 1 g/L NH_4VO_3 , 2 M HNO_3 및 30% TBP에서 이성분계를 구성하기 위하여 각각 첨가된 U, Zr, Mo, Fe 및 Nd의 농도 변화에 따른 Np의 추출률이 나타나 있다. Mo, Fe 및 Nd 등을 첨가하는 경우 농도 증가에 따른 Np의 추출률이 75±3% 범위, 동일조건에서 Np이 단독으로 존재할 때의 추출률이 약 75% 정도임을 고려할 때, 상기 원소들은 Np의 산화추출에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

그러나 U이 첨가되는 경우, 비록 5 g/L 미만에서는 Np이 75±2% 범위에서 추출되지만, 대체적으로 U의 농도가 증가할수록 Np의 추출률이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히 10 g/L의 U 경우 약 66.3%가 추출되었다. 이는 TBP에 대한 추출능이 $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+}$ 으로, 그리고 U-TBP 간의 착물(complex)이 Np-TBP의 착물 보다 상대적으로 강하게 결합하는 것으로 알려져 있어[16], 우선적으로 U이 먼저 추출될 것이며, 이로 인하여 Np의 추출에 소요될 자유 TBP의 농도가 상대적으로 감소한데 기인하는 것 같다. 실제로 본 실험에서 측정된 자유 TBP 농도 또한 U이 5 g/L 미만에서는 0.6 M 이상인데 반하여, 10 g/L에서는 0.38 M이었다. 이는 U 농도(0.1 M 이상) 증가에 따라

Np의 추출률이 급격히 감소된다는 Germain, Kolarik 등의 결과[17, 18]와 유사한 경향이다.

반면에 Zr이 첨가될 경우 Zr의 농도 증가에 따라 Np의 추출률은 88±2% 범위, 첨가되는 Zr의 양에는 별 영향이 없었다. 그러나 Np이 단독으로 존재할 때의 추출률인 75% 보다 약 13-15% 정도가 증가된 추출률을 보이고 있어, Zr의 존재 여부는 Np의 추출에 상승효과(synergetic effect)로 작용하고 있음을 알 수 있다. 이는 2 M 질산에서 TBP에 대한 Np(VI)의 분배계수가 10 정도(추출률 약 91%)임을 고려하여 볼 때[4, 5, 18], 전 연구[10]에서 얻어진 결과 즉, Re(rhenium)의 추출시 Re이 유기상에 추출된 Zr과 착물을 형성하여 추출률이 증가한 것과 같이 산화된 Np(VI)이 Zr과 착물을 형성하여 추출되었다기 보다는, Zr이 NH_4VO_3 에 의한 Np(V)의 산화반응에 촉매로 작용하여 산화량이 증가하여 추출률이 증가된 것으로 추측되지만, 본 연구에서는 이의 정확한 원인 규명을 수행하지 못했다.

3-3. 삼성분계(Np-U-Zr- HNO_3)

Np의 추출에 각각 상승 및 감소 효과로 작용하는 Zr과 U이 공존하고 있을 때 즉, 삼성분계에서도 이성분계와 같은 영향을 나타내는 지를 고찰하기 위하여 수행하였다.

Fig. 8은 U와 Zr의 농도 변화에 따르는 Np의 추출률로서, 삼성분계 또한 이성분계와 같이 Zr의 농도 변화에는 거의 영향이 없으나, U의 농도 증가에 따라서는 추출률이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히 10 g/L의 U 및 6 g/L의 Zr이 단독으로 존재하는 경우 Np의 추출률이 각각 66.3%, 87.7%인데 반하여, 10 g/L의 U와 6 g/L의 Zr이 공존하고 있는 경우 약 81.8%였다. 이는 전절에서 고찰한 것과 같이 U 및 Zr이 각각 Np의 추출에 감소 및 상승 효과로 작용하는데, 이들이 공존하고 있을 때에는 상기 효과가 동시에 작용한데 기인하는 것 같다. 즉, Zr에 의한 상승 효과로 인해 Np+U의 경우보다는 약 15% 정도가 증가된, 그리고 U에 의한 감소 효과로 인해 Np+Zr의 경우보다는 약 6% 정도가 감소한 81.8%가 추출된 것 같다. 그러나 5 g/L 이하의 U이 함유되어 있는 경우에는 U의 농도 증가에 따라 Np의 추출은 다소 감소하는 경향이나, 88±2%로 거의 실험 오차 내에서 존재하고 있어 U의 영향은 미미한 것 같다. 단지 Zr에 의한 상승 효과로 인해 Np+Zr의 경우와 거의 비슷한 값을 나타내었다. Table 4에는 이성분계 및 삼성분계에서의 Np의 추출률이 나타나 있다.

3-4. 9 성분계(Np-U-Zr-Mo-Fe-Nd-Y-Cs-Sr- HNO_3 -TBP)

Fig. 9에는 1 g/L의 NH_4VO_3 , 2 M HNO_3 및 30% TBP에서 함께

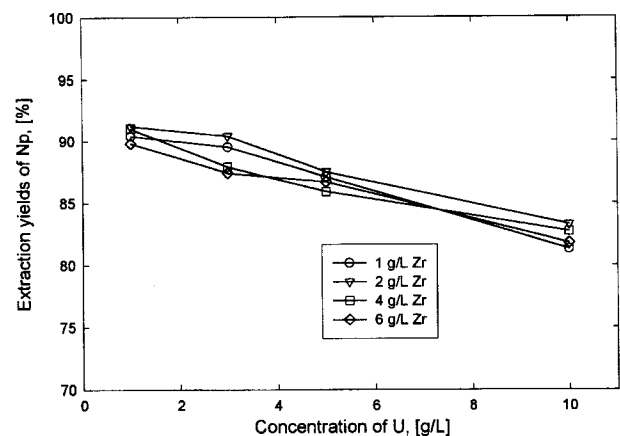
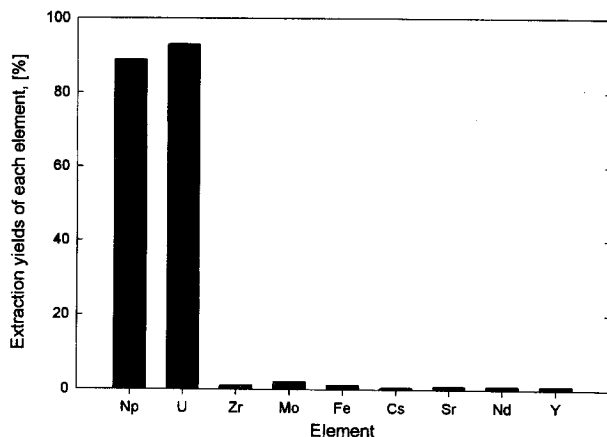


Fig. 8. Extraction yields of Np with concentration of U in Np-x U-y Zr-2 M HNO_3 system at 1 g/L NH_4VO_3 and 30% TBP.

Table 4. Extraction yields of Np in various system containing the NH_4VO_3

Np-U(or Zr)-HNO ₃ system			Np-U-Zr-HNO ₃ system		
Concentration, [g/L]		Extraction yield of Np, [%]	Concentration, [g/L]		Extraction yield of Np, [%]
U	Zr		U	Zr	
0	0	75.0	1	1	90.4
			2	1	89.5
			5	1	87.1
			10	1	81.3
1	-	76.8	1	2	91.2
2	-	75.8	2	2	90.4
5	-	74.3	5	2	87.5
10	-	66.3	10	2	83.3
-	1	89.3	1	4	91.0
-	2	90.1	2	4	87.9
-	4	89.1	5	4	85.9
-	6	87.7	10	4	82.7
			1	6	89.8
			2	6	87.4
			5	6	86.7
			10	6	81.8

**Fig. 9.** Extraction yields of each element in 9 components-2 M HNO₃ system at 1 g/L NH_4VO_3 and 30% TBP.

첨가된 각 원소의 추출률이 나타나 있다. Np과 U를 제외하고는 TBP에 대한 각 원소들의 분배계수 값이 0.05 이하로 매우 적는데 기인하여 [6] 약 5% 미만에서 추출되었으며, Np은 약 89%, U은 약 93%가 추출되었다. 이는 다성분계 용액을 대상으로 U의 농도가 높은 영역 (0.1 M 이상)에서 Np을 90% 이상 회수했다는 Koch의 결과 [15]와 유사한 경향으로, U 및 Zr의 농도를 각각 2 g/L, 6 g/L로 9성분계를 구성한데 기인한다. 즉, U의 농도가 5 g/L 이하에서는 U의 농도에는 별 영향 없이 단지 Zr에 의한 상승 효과만 작용하여 추출되는 영역으로, 상기 농도의 Np+U+Zr의 추출률이 87.4%인 것과 비교하면 거의 비슷한 값을 나타내고 있어, 다성분계 용액에서의 Np 추출 또한 Zr에 의한 상승 효과 만으로 작용되고 있음을 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 미량의 U이 함유된 용액에서 V(V)에 의한 Np의 산화가 상태 조정을 통하여 즉, Np만을 Np(VI)로 산화시키고 기타 공존 원소에는 영향을 미치지 않게 하여 U과 Np만을 공추출하여 분리할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

(1) 단일성분계(Np-HNO₃)에서의 Np의 산화는 산화제 및 질산의 농도에 영향을 받고 있으며, 추출은 질산 농도 및 TBP 농도 증가에 따라 증가하고 있다. 산화 및 추출시간은 각각 20분 및 10분 정도가 소요되었다. 산화제가 첨가되지 않은 경우 2 M HNO₃에서 약 12%의 Np이 추출된 반면에, 4 M HNO₃에서는 불균등화 반응에 의거 약 56%가 추출되었다. 그러나 1 g/L의 NH_4VO_3 산화제가 첨가된 경우 Np이 Np(VI)로 산화된 데 기인하여 2 M HNO₃에서도 약 75%가 추출되었다.

(2) 이성분계(Np-x element-HNO₃)에서의 Np 추출률은 U과 Zr이 각각 첨가되는 경우를 제외하고는 첨가된 원소 즉, Mo, Fe 및 Nd에는 거의 영향이 없다. U이 첨가된 경우 U 농도의 증가에 따라 감소하며, 10 g/L의 U 경우 약 66.3%가 추출되었다. 반면에 Zr이 첨가된 경우 Zr의 농도에는 별 영향이 없이 88±2% 범위에서 추출되었다. 이는 Np이 단독으로 존재할 때의 추출률인 75% 보다 약 13-15% 정도가 증가된 추출률로 Zr의 존재가 Np의 추출에 상승 효과로 작용되고 있음을 알 수 있다.

(3) U과 Zr이 공존하고 있는 삼성분계(Np-U-Zr-HNO₃)에서의 Np 추출률은 2성분계와 같이 Zr의 농도에는 거의 영향이 없으나, U의 농도 증가에 따라서는 추출률이 감소하였다. 특히 U 농도가 5 g/L 이하에서는 Zr에 의한 상승 효과만 영향을 받아 약 88±2% 정도가 추출된 반면에, U 농도가 10 g/L에서는 Zr에 의한 상승 효과 및 U 농도 증가에 따른 감소 효과에 의해 82±1%가 추출되었다.

(4) 9성분계(Np-U-Zr-Mo-Fe-Nd-Y-Cs-Sr-HNO₃)에서의 각 원소의 추출률은 Np과 U를 제외하고는 첨가된 각 원소 즉, Zr, Mo, Fe, Nd, Y, Cs 및 Sr 등은 거의 5% 이내에서 추출되었으며, Np 및 U의 추출률은 각각 89%, 93%였다. 이상의 결과로부터 Np의 산화 상태의 조정을 통하여 U과 Np만을 공추출하여 분리할 수 있음을 확인하였다.

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. ICRP report : "Limits for Intake of Radionuclides by Workers," ICRP Publication, Part I(1978), Part II(1980), Part III(1981).
4. Morita, Y. and Kubota, M.: "Recovery of Neptunium," JAERI-M-84-043(1984).
5. Fabienne, W.: "Oxydo-Reduction du Np dans les melanges phosphate Tributylque/dodecane," CEA-R-5478(1989).
6. Bénédict, M., Pigford, T. H. and Levi, H. W.: "Nuclear Chemical Engineering," 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company(1981).
7. Dukes, E. K.: "Oxidation of Neptunium(V) by Vanadium(V)," DP-434(1959).
8. Srinivassan, N., Nadkarni, M. M., Kumar, S. V., Kartha, P. K. S., Sonavane, R. R., Ramaniah, M. V. and Patil, S. K.: "Countercurrent

- Extraction Studies for the Recovery of Neptunium, Part I," BARC-734(1974).
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. Lee, E. H., Kim, K. W., Chung, D. Y., Kwon, S. G. and Yoo, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, (1999) to be published.
11. Kondo, Y. and Takitsuka, T.: "Technology Assessment of Partitioning Process," JAERI-M-94-067(1994).
12. Bard, A. J., Parsons, R. and Jordan, J.: "Standard Potentials in Aqueous Solution," Marcell Dekker, Inc. New York(1985).
13. Ahrland, S., Bagnall, K. W., Brown, D., Dell, R. M., Eberle, S. H., Keller, C., Lee, J. A., Liljenzin, J. O., Mardon, P. G., Marples, J. A. C., Milner, G. W. C., Phillips, P. E., Potter, P. E. and Rydberg, J.: "The Chemistry of the Actinide," Pergamon Press, New York(1973).
14. Tanaka, C., Nemoto, S., Tsubota, T. and Hoshino, T.: "Analytical Chemistry of Np," PNCT-841-71-35(1971).
15. Koch, G.: "Recovery of by Product Actinides from Power Reactor Fuels," KFK-976(1969).
16. Srinivassan, N., Rananiah, M. V., Patil, S. K., Ramakrishna, V. V., Swarup, R., Chadha, A. and Avadhany, G. V. N.: "Process Chemistry of Np, Part II," BARC-736(1974).
17. Germain, M., Gourisse, D. and Sougne, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 245(1970).
18. Kolarik, Z. and Dressler, P.: *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **7**(4), 625(1989).