

Glassy Carbon 섬유 다발체 전극에서 Np 산화가 조절을 통한 Np의 TBP에 대한 추출증진 연구

김광욱[†] · 이일희 · 최인규 · 유재형 · 박현수

한국원자력연구소

(1999년 7월 14일 접수, 1999년 11월 5일 채택)

A Study on Enhancement of Neptunium Extraction by TBP through the Electrochemical Adjustment of Neptunium Valance by Using a Glassy Carbon Fiber Column Electrode System

Kwang-Wook Kim[†], Eil-Hee Lee, In-Kyu Choi, Jae-Hyung Yoo and Hyun-Soo Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-350, Korea

(Received 14 July 1999; accepted 5 November 1999)

요 약

본 연구에서는 질산농도 0.5-5.5 M 범위에서 Np의 상태가 분석을 흡광도, TBP(tri-butyl phosphate)에 의한 용매추출, 전기화학적 방법으로 수행하였고 또한 아질산의 존재에 따른 Np의 상태가 변화에 대한 영향을 고찰하였다. 그리고 GC 섬유 다발체 전극을 이용하여 Np 산화가 조절을 통한 Np의 30% vol. TBP에 대한 추출 증진 연구를 수행하였다. 본 연구에서 사용된 Np용액에는 Np(IV) 없이 Np(V)와 Np(VI) 만이 존재하였고 질산농도 0.5-5.5 M에서 Np(V)의 조성은 32-19% 이었다. Np용액 중에 공존하는 Np(V)를 Np(VI)로 전해적 방법으로 산화시킨 후 TBP에 의한 Np추출의 분배계수는 5배 정도 증가하였다. 10^{-5} M이하의 아질산은 Np(V)의 산화반응을 촉진시켜 주는 촉매 역할을 하고 10^{-3} M 이상의 아질산은 Np(VI)에 대해 환원제로 작용함을 확인하였다.

Abstract – The Np valance state in nitric acid and the effect of nitrous acid on the Np valance composition were studied through the ways of absorbance by spectrophotometer, extraction by TBP, and electrochemistry. Enhancement of Np extraction to 30 vol% TBP was carried out through adjustment of Np valance state by using a glassy carbon fiber column electrode system. The Np solution used in this work consisted of only Np(V) and Np(VI) without Np(IV). The composition of Np(V) in the range of 0.5-5.5 M nitric acid was 32-19%. The electrolytic oxidation of Np(V) coexisting with Np(VI) in the solution enhanced Np extraction by 30 vol% TBP about five times more than that without the electrolytic oxidation. The facts were confirmed that the nitrous acid of less than about 10^{-5} M acted as a catalyst to accelerate the chemical oxidation reaction of Np(V) to Np(VI) and the nitrous acid of more than 10^{-3} M reduced Np(VI) to Np(V).

Key words: Electrochemical, Neptunium Oxidation, Neptunium Reduction, Nitric Acid, Nitrous Acid, Oxidation, Glassy Carbon Fiber, Nitrous Acid-Catalyst

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 유용원소의 재활용, 나아가서는 HLW의 새로운 관리 체계를 구축한다는 차원에서 군분리/소멸처리(partitioning and transmutation)에 관한 연구가 원자력 선진국을 중심으로 활발하게 수행되고 있다[1, 2]. 여기서 군

분리는 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 크고, 다른 장수명 핵종인 Am(Americium), 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].

Np은 산화가 상태(oxidation state) 및 고유 특성이 Am, Cm 등과 상이하여 이를 함께 분리할 수 없고 따로 개별적으로 분리해야 하는

[†]E-mail: nkwwkim@nanum.kaeri.re.kr

것으로 고찰되고 있다. Np은 질산 매질에서 Np(IV), Np(V), Np(VI)의 다양한 산화상태로 공존할 수 있고, TBP(tri-butyl phosphate)에 의한 Np의 추출능은 $\text{Np(VI)} > \text{Np(IV)} \gg \text{Np(V)}$ 순으로 알려져 있다[4, 5]. HLW 내의 Np의 산화상태는 용액 중의 질산 및 아질산의 조건에 따라 달라진다. 프랑스 CEA 연구결과에서는 Np용액 중에는 Np(V), Np(VI)만이 존재한다고 하였고, 미국의 ORNL의 시설의 용액에서는 Np(IV) : Np(V) : Np(VI)이 10 : 80 : 10의 비율로 존재한다고 하고, 영국의 Windscale 시설 용액에서는 거의 Np(IV)만 존재한다고 알려져 있다. 이렇듯 Np의 산화가 상태가 HLW 발생 공장에 따라 달라지는 이유는 용액 중의 아질산과 질산의 상태에 따라 Np의 산화가 상태가 변하기 때문인 것으로 추정된다[4]. 질산과 아질산 농도 변화에 따른 Np의 상태가 변화에 관한 문헌은 매우 적은 편이고 이에 관한 전기 화학적인 연구는 거의 없는 상태이다.

Np의 산화가는 화학 산화제 또는 환원제에 의해 조절될 수 있으나 이는 대상물에 2차 폐기물의 증가를 가져오고 공정 중에 장치 부식을 야기시킬 수 있는 문제점이 있다[6, 7]. 그러나 전해적인 방법에 의한 Np 산화가 조절을 통한 분리도를 증진시키는 방법은 화학제에 의한 산화가 조절의 단점을 극복하면서 연속적으로 Np 산화가를 조절하여 유기 추출제에 대한 추출능을 변화시켜 분리효율을 증진시킬 수 있다[8-13]. 이러한 전해 용매추출(또는 전해 역추출)을 효과적으로 수행하기 위해서는 동일 공간 내에서 큰 액-액 접촉면적을 크게 발생시키면서, 빠른 전해 반응이 일어나게 할 수 있는 큰 전극면적을 갖는 전해 시스템이 필요하다. 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 전해계로서는 고밀집 GC 섬유(glassy carbon fiber) 다발체 전극 전해계가 될 수 있다. 여기서 사용되는 고밀집 GC fiber 자체는 전극의 목적으로 사용될 뿐만 아니라 본 연구팀에 의해 기 개발 소개된 고밀집 섬유체를 이용한 정적 액-액 접촉장치에서와 같이 각 상이 밀집된 섬유체 가닥사이로 모세관 현상에 의해 극히 얇은 박막으로 퍼지며 흐르게 하여 대단히 큰 액-액 접촉 면적을 발생시키는 지지체 역할을 한다[13-17].

따라서 본 연구에서는 질산농도 0.5-5.5 M 범위에서 GC 섬유 다발체 전극을 이용하여 Np의 산화가 상태 분석과 아질산의 영향에 따른 Np의 상태 변화를 고찰하였으며, 전해적 방법에 의한 Np 산화가 상태 변화에 따른 TBP에 의한 Np의 추출거동 연구가 수행되었다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 모든 시약은 G.R.급으로 특별한 전처리 없이 사용하였으며, Np은 영국의 AEA Technology로 질산 2.0 M에 용해되어 있는 Np-237(total alpha percent: 99.82%)을 구입하여 전처리 없이

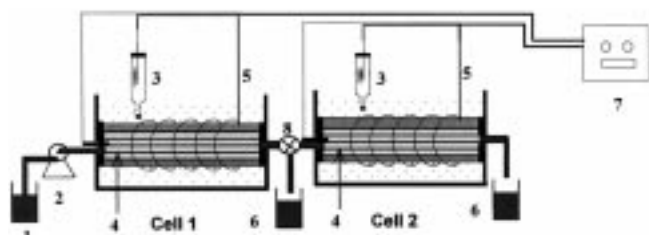


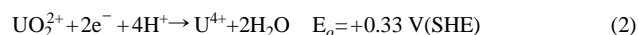
Fig. 1. Schematic diagram of the electrolytic system with two glassy carbon fiber column electrodes.

- | | |
|------------------------------|---|
| 1. Neptunium reservoir | 6. Product reservoir |
| 2. Solvent delivery pump | 7. Computer-controlled multi-channel potentiostat |
| 3. SSE reference electrode | 8. Three-way valve |
| 4. GC fiber column electrode | |
| 5. Pt counter electrode | |

사용하였다. Fig. 1에는 Np의 산화/환원 거동을 보기 위한 두 조의 고밀집 GC 섬유 다발체 전극 전해 장치가 나타나 있다. 작동전극으로 사용되는 GC 섬유 다발체는 분리막으로 이용되는 길이 7.0 cm, 내경 8.8 mm 다공성 튜브 내에 허용될 수 있는 충분한 GC fiber가닥 수로 채워 만들었으며, 여기에 직경 3 mm GC 봉(rod)을 삽입하여 전류 공급 터미널과 연결되도록 하였다. 다공성 튜브의 외부는 대응전극으로 사용되는 백금선으로 충분히 둘러 쌓여져 있고, 기준전극으로 사용되는 Ag/AgCl(Silver/Silver Chloride Electrode: SSE) 전극이 가깝게 위치하게 하였다. GC 섬유 다발체 내로 주입되는 수용액상의 유속은 전해반응 및 산화/환원 한계전류 등에 큰 영향을 미치므로 정량 미량 급액 펌프와 유량계에 의해 정밀하게 제어되었다. 본 연구장치와 같이 전극면적이 큰 전해계에 용액이 흐르는 전해장치(flow-through electrolysis apparatus) [14-18]에서 측정되는 전류와 유속 및 농도의 관계는 다음과 같이 표현된다.

$$I = nFf(C_{in} - C_{out}) \quad (1)$$

여기서, I 는 참조전극과 수은 모세관 다발체 사이에서 측정된 전류(ampere)이고, n 은 산화/환원 반응에 관련된 전자수, F 는 패라데이 상수(96,500 coulombs), f 는 유량(liter/sec), C_{in} 은 계에 주입되는 이온 농도(mole/liter), C_{out} 은 계를 빠져 나오는 이온 농도(mole/liter)이다. 한계전류 상태에서 계에 흐르는 용액이 충분한 체류시간을 갖고 흐르면 용액 내의 이온이 전부 환원되어 식 (1)에서 출력의 농도 항, C_{out} 은 제로가 된다. 본 연구의 Np산화/환원 실험을 수행하기 앞서 GC 섬유 다발체 전해장치의 성능을 평가하기 위하여, 5.0×10^{-3} M 우라닐 이온(UO_2^{2+}) 용액을 0.7 ml/min의 유속으로 장치 내에 주입하여 연속적으로 U(IV)로 환원하면서 측정된 전류 값이 Fig. 2에 나타나 있다. 우라닐 이온의 U(IV) 환원 반응은 2전자 반응으로 식 (2)로 표현된다[5]. 출력 농도를 제로하는 식 (1)을 사용할 때 예상되는 우라늄 환원 전류는 약 11.2 mA로 Fig. 2의 background 전류를 뺀 순수한 우라늄 환원전류 값과 매우 잘 일치함을 볼 수 있다. 이 결과로부터 본 연구에 사용된 고밀집 GC 섬유 다발체 전극 전해장치는 연속적으로 용액 내의 금속이온의 산화가 상태를 효과적으로 전환시킬 수 있음을 보여주는 것이다.



Np 추출실험은 Np을 갖는 수용액을 30% Vol. TBP/n-dodecane을 유기 추출제와 상비 1로 하여 약 25 ± 0.5 °C에서 30분간 격렬히 회분

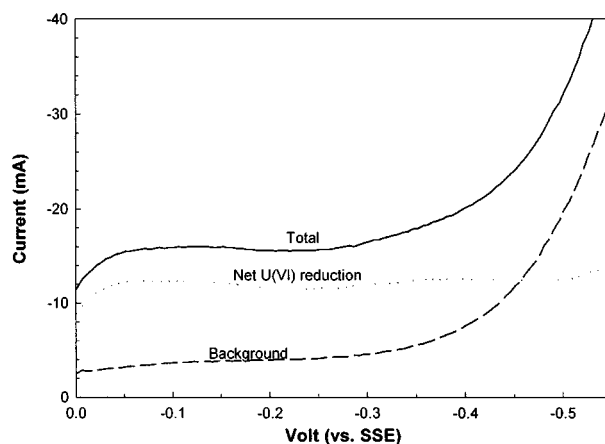


Fig. 2. Voltammogram of reduction of U(VI) to U(IV) in 2.0 M nitric acid at cell 1.

Scan rate: 0.5 mV/sec, Flow rate: 0.7 ml/min
Feeding U(VI) concentration: 5.0×10^{-3} M

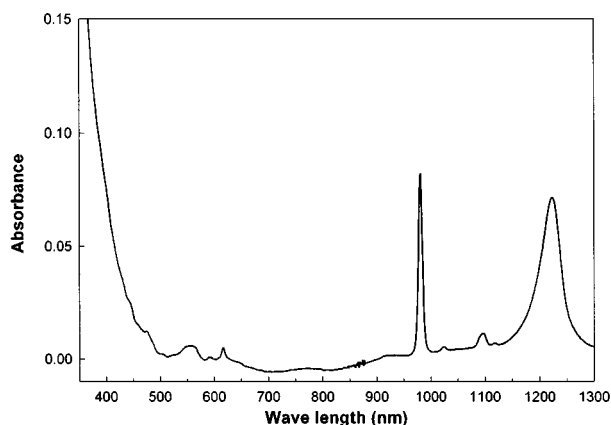


Fig. 3. Absorbance spectrum of 8.0×10^{-4} M Np in 2.0 M nitric acid.

식 교반을 시킨 후 유기상과 수용상의 Np농도는 각각 HP-Ge검출기를 갖는 γ -spectrometer(Oxford Inc., Model 5000 radiation analyzer)로 측정하여 수행하였다. 전해 반응 전후의 용액의 산도는 자동 산도 측정기(Kyoto Electronics, Model AT-400)를 통해 측정되었으며, 질산의 전해 반응 후 생성된 아질산은 비색분석에 의해 547 nm에서 UV-spectrophotometer(Shimadzu, Model UV-160A)에 의해 분석되었다. 여기서 아질산은 sulfanilic acid와 반응하여 diazonium 염을 형성하여 α -naphthylamine과 붉은 색의 착물을 형성한다. 표준 용액은 sodium nitrite를 이용해 만들었다. 그리고 Np의 흡광도 spectrum은 350-1,300 nm영역에서 UV-IR spectrophotometer(Varian, Model Cary 5E UV-VIS-NIR)로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Np은 산화가 상태에 따라 특정 파장에서 즉 Np(IV)는 960 nm, 723 nm, Np(V)는 618 nm, 980 nm, Np(VI)는 1,223 nm에서 서로 중첩되지 않는 고유 흡광도를 보이는 것으로 알려져 있다[20-22]. Fig. 3에는 UV/VIS/IR spectrophotometer에 의해 측정된 Np의 흡광도 spectrum이 나타나 있다. Np(V)와 981 nm와 1,223 nm에서 뚜렷한 피크가 보이고 960 nm, 723 nm에서는 어떠한 피크도 보이지 않는 것으로 보아 본 연구에 사용된 Np용액은 Np(V)와 Np(VI)으로만 구성되어 Np(IV)는 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

HLW 내 Np은 질산 분위기에 존재하게 되는데[5, 19] Np의 산화/환원 전위 영역에서 질산의 전해 반응을 통해 아질산이 생성될 수 있고 이 아질산은 Np의 산화/환원에 두 가지 방향으로 영향을 미친다[4, 20, 21, 24]. 첫째로 아질산농도가 약 10^{-5} M 이하의 경우 아질산은 다음과 같이 Np(V)의 산화 반응에는 참여하지 않지만 촉매로 작용하여 Np(V)의 Np(VI)으로 산화반응을 촉진시킨다[4, 20, 21, 23-25].



식 (3)의 반응속도는 아질산 농도가 Np(V)의 농도보다 매우 작을 때는 Np농도에는 무관하지만, 아질산 농도가 Np(V)농도 보다 매우 클 때는 아질산농도에 비례하는 것으로 알려져 있다[19, 21, 26]. 둘째로 아질산의 농도가 $\sim 10^{-4}$ M이상의 경우는 Le Châtelier's 원리에 따라 식 (3)의 역반응이 커져 아질산이 환원제로 작용하여 Np(VI)를 빠르게 Np(V)으로 환원시킨다[4, 27]. 또한 Np(V)는 질산 매질에서 다음과 같이 불균등화(disproportionation) 반응에 따라 Np(VI) 또는 Np(IV)으로 변화된다[19, 20].

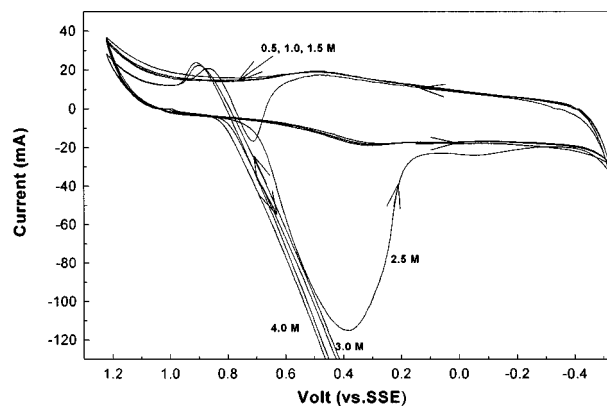
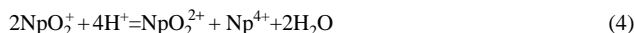
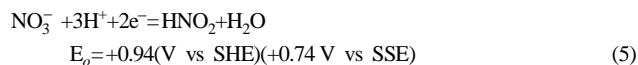


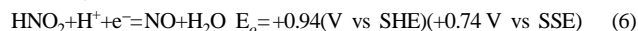
Fig. 4. Cyclic voltammograms of several nitric acid concentrations at cell 1.

Scan rate: 1.0 mV/sec, Flow rate: 0.65 ml/min

따라서 Np의 전해반응 연구에 앞서 질산의 전해 반응에 따른 아질산의 생성에 관한 연구가 선행되어야 한다. 본 연구팀에서는 Np의 전기화학적 산화 고찰에 앞서 동일한 질산농도 범위에서 여러 가지 실험변수에 대해서 질산의 산화/환원에 관한 결과를 발표한 바 있다[28]. Fig. 4에는 질산농도 변화에 따른 질산의 cyclic voltammogram이 나타나 있다. 질산농도 2.0 M 이하에서는 충전전류(charging current)만 보이고 그 밖에 다른 반응의 전류는 보이지 않으나, 질산 2.0 M 이상에서 산화 주사방향으로 +0.7 V 근처에서 환원피크가 나타나는 데 이는 식 (5) 반응에[29-31] 의해 일어나는 것으로 생각된다. 그러나, 식 (5) 반응이 일어나기 위한 과전압이 매우 크거나 전극에서 반응속도가 매우 느려 +0.6 V 이전의 식 (5)의 환원 전위에서는 어떠한 환원 전류도 보이지 않다가, 환원 전위가 공급되는 전극과 질산이 일정 기간 접촉한 후에는 측정될 만큼의 충분한 양의 아질산이 생성되어 +0.6 V 근처부터 이의 환원 전류가 나타난다. 그러나 주사전위가 +0.74 V를 넘어 산화영역으로 진입하여 환원피크가 사라지고, 이렇게 생성된 아질산이 산화되면서 약간의 산화피크를 보이는 것으로 추정된다. 일단 생성된 아질산과 아질산 생성물은 식 (6)-(8)의 자동촉매 반응을 통해 급격히 환원되면서 높은 환원 전류를 보이고 이 과정은 질산농도가 2.0 M 이상으로 증가할수록 커진다.



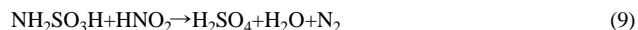
$$E_0 = +0.94(\text{V vs SHE})(+0.74 \text{ V vs SSE}) \quad (5)$$



$$E_0 = +0.517(\text{V vs SHE})(+0.32 \text{ V vs SSE}) \quad (7)$$



아질산은 sulfamic acid에 의해 다음과 같은 반응을 통해 빠르게 쉽게 분해되는 것으로 알려져 있다[32].



그러므로 sulfamic acid가 질산 용액 중에 함유된다면, Fig. 5의 질산 농도 2.0 M 이상에서 나타났던 산화주사 방향에서 아질산도 존재하지 않고, 따라서 환원 주사 방향으로도 아질산의 분해 반응이 일어나지 않아 어떠한 아질산 환원 전류도 관찰되지 않아야 한다. Fig. 6에는 sulfamic acid 0.05 M을 함유한 질산의 cyclic voltammogram이 나타나 있다. Fig. 5에서 보였던 질산 2.0 M 이상에서 산화 주사방향으로 어떠한 피크도 관찰되지 않는다. 그러나 질산 농도가 3.5 M에서는 환원 주사 방향으로 약간의 아질산의 환원반응 전류가 남아 있다. 이

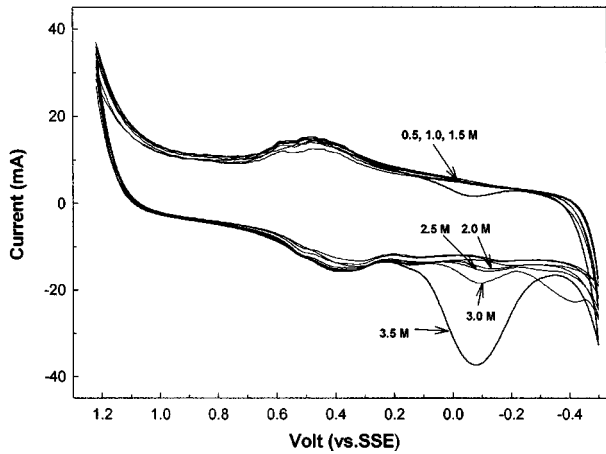


Fig. 5. Cyclic voltammograms of several nitric acid concentrations with 0.05 M sulfamic acid.

Scan rate: 1.0 mV/sec, Flow rate: 0.65 ml/min

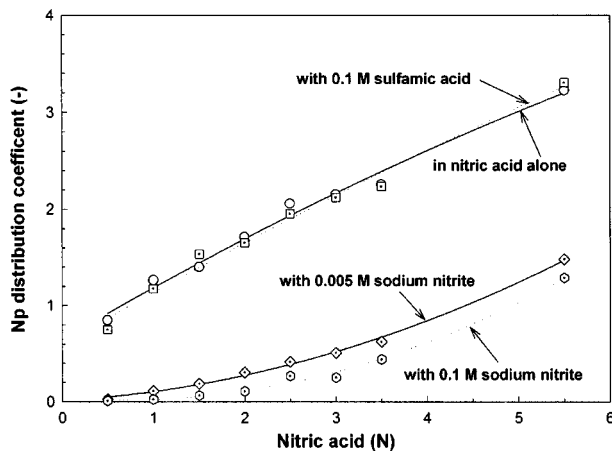


Fig. 6. Np distribution coefficient in nitric acid with and without sulfamic acid and sodium nitrite.

Initial aqueous Np: 0.0011 M, Organic phase: 30 vol% TBP

것은 sulfamic acid 0.05 M이 질산 농도 3.5 M에서는 아질산을 충분히 빨리 분해시키지 못하는 것을 보이는 것이다. 그러나 3.5 M 질산에 sulfamic acid 0.1 M이 함유된 경우는 모든 아질산의 환원반응 전류는 없어진다[28]. 이상의 결과로부터 질산용액 중의 Np 전해 산화/환원 연구에는 아질산의 영향이 고려되어야 함을 알 수 있다.

Fig. 6에는 질산농도 변화에 따른 TBP에 대한 Np의 분배계수 값과 질산의 전해반응으로부터 생성될 수 있는 아질산이 TBP 추출반응에 어떠한 영향을 주는가를 보기 위해 전해계에 첨가될 같은 양의 sulfamic acid를 0.05 M 첨가될 때의 분배계수 값이 함께 나타나 있다. 질산에 공존하는 sulfamic acid 0.05 M은 추출반응에 거의 영향을 주지 않음을 볼 수 있다. Np(VI)과 Np(V)의 TBP와의 반응은 식 (10)과 (11)과 같이 표현된다[4, 5].

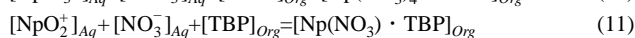
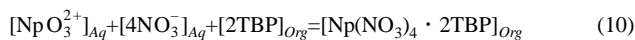


Fig. 6에서 질산 중에 아질산 염이 5.0×10^{-3} M과 0.1 M으로 존재하는 경우, 앞서 설명한 것처럼 식 (3)의 역반응에 의해 질산 중의 Np(VI)가 Np(V)로 환원되도록, 아질산이 Np의 환원제로 작용하여 Np(V)의 조성이 증가되어 분배계수가 더욱 떨어짐을 볼 수 있다. 질산용액에서

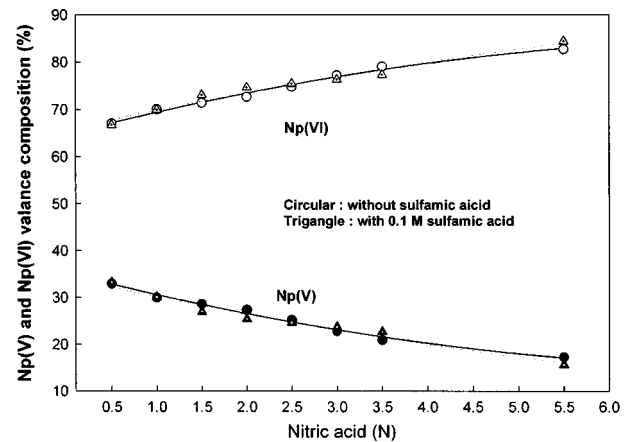


Fig. 7. Compositions of Np(VI) and Np(V) in nitric acid with and without sulfamic acid.

화학 산화제와 환원제를 이용하여 만든 순수한 Np(VI)와 Np(V)의 TBP에 대한 분배계수 값[19, 20, 27]은 잘 알려져 있으므로 다음과 같은 식 (12)와 (13)의 관계를 이용하면 본 연구계와 같이 Np(V), Np(VI)만이 공존하는 Fig. 6의 외형적으로 관찰되는 겉보기 분배계수(apparent distribution coefficient) 값으로부터 Np(VI)와 Np(V)의 조성을 계산할 수 있고 이의 결과가 Fig. 7에 나타나 있다.

$$X_{\text{Np(V)}, i} D_{\text{Np(V)}, i} + X_{\text{Np(VI)}, i} D_{\text{Np(VI)}, i} = D_{\text{App. Np(VI), Np(V)}, i} \quad i: \text{Nitric acid} \quad (12)$$

$$X_{\text{Np(V)}, i} + X_{\text{Np(VI)}, i} = 1 \quad i: \text{Nitric acid} \quad (13)$$

여기서 $X_{\text{Np(V)}}, X_{\text{Np(VI)}}$: 각각 질산에서 Np(V)과 Np(VI) 몰 분율
 $D_{\text{Np(V)}}, D_{\text{Np(VI)}}$: 각각 질산에서 Np(V)과 Np(VI) 분배계수
 $D_{\text{App. Np(VI), Np(V)}}$: Np(V)과 Np(VI)가 공존하는 질산에서 Np의 겉보기 분배계수

본 연구계와 같은 조건의 Np용액에서는 질산농도가 커질수록 식 (4)의 불균등화 반응에 의해 Np(VI)의 조성이 증가하는 것으로 해석될 수 있다. 본 연구의 질산 실험 범위에서는 Np(V)는 거의 30% 미만으로 나타났다.

Fig. 8에는 Fig. 3의 981 nm에서 질산농도에 따라 측정된 흡광도 값과 문헌에 나타난 25 °C에서 981 nm에서 Np(V)의 흡광계수(molar extinction coefficient $390 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)값을 이용하여 계산한 Np(V) 조성 값과 Fig. 7의 측정된 분배계수 값으로부터 구한 Np(V)의 조성 값의

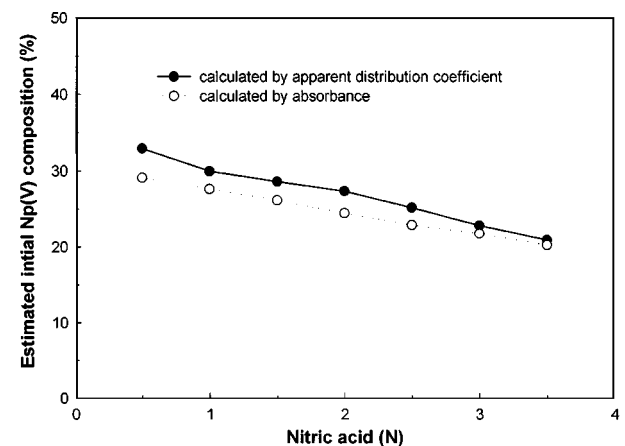


Fig. 8. Comparison of initial Np(V) compositions estimated by absorbance and apparent distribution coefficient.

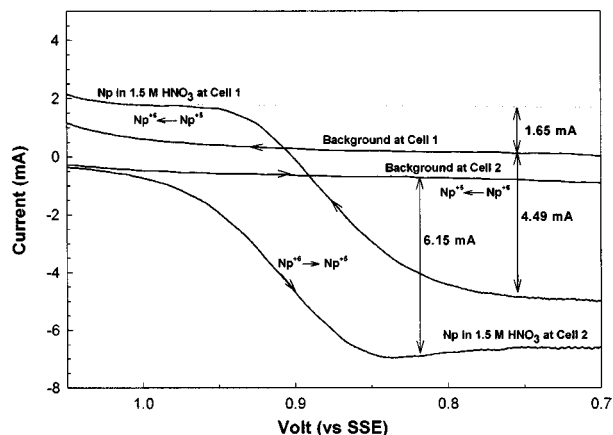


Fig. 9. Voltammograms of Np reduction and oxidation in 1.5 M nitric acid at cell 1 and cell 2.

Feeding flow rate: 0.7 ml/min, Np concentration: 5.1×10^{-3} M, Scan rate: 0.35 ml/min

비교가 나타나 있다. 두 방법에 의해 구해진 본 연구 대상 Np용액내의 Np(V) 조성의 값이 최대 오차 4% 내에서 큰 차이 없이 일치함을 볼 수 있다.

Fig. 9에는 Cell 1에서 1.5 M 질산 중의 5.1×10^{-3} M의 Np의 산화 주사 방향의 voltammogram과 Cell 1에서 1.05 V의 일정 전위가 공급되어 Np이 완전히 Np(VI)로 된 용액이 Cell 2로 주입되면서 환원주사 방향으로의 voltammogram과 각 Cell에서의 background의 voltammogram이 나타나 있다. Np(V)와 Np(VI)의 전해 반응은 다음과 같이 표현된다.



+0.8 V 이전에는 Np(VI)의 환원 전위로 Np용액에 공존하는 Np(VI)의 Np(V)으로 환원하는 한계전류가 보이고 +0.95 V 이후에는 Np용액에 공존하는 Np(V)의 Np(VI)으로 산화하는 한계전류가 보인다. Cell 1에서 background를 기준으로 Np(VI)이 생성되는 한계전류의 값인 1.65 mA와 background를 기준으로 Np(V)이 생성되는 한계전류 값인 4.49 mA의 비가 전해계에 주입되는 Np용액의 +5가와 +6가의 비율이 된다. 이 두 전류의 합은 6.14 mA로 이는 순수한 Np(VI) 또는 Np(V)가 Np(V)과 Np(VI)으로 산화 또는 환원되는 전류 값이 된다. 이 전류 비율로부터 계산되는 초기 Np용액의 +5가와 +6가의 조성비율은 각각 26.9%와 73.1%가 된다. 이 값은 Fig. 8에서 흡광도나 추출 분배계수로부터 구한 값과 거의 일치함을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 9에서 Np(V)의 Np(VI)로 산화는 1.0 V 이상에서 충분히 이루어짐을 알 수 있다. 따라서 Cell 1에 1.05 V를 일정하게 공급하여 Cell 1에서 거의 순수한 Np(VI)이 생성되게 하고 출구에서 나오는 용액을 바로 Cell 2로 주입하면서 환원전위를 부가하면, 순수한 Np(VI)이 Np(V)로 환원될 것이고 이때 측정된 voltammogram의 한계전류 값은 6.15 mA으로 Cell 1에서 측정된 전류 값 6.14 mA와 잘 일치함을 볼 수 있다. 식 (1)에서 Np(VI)의 출구 농도를 제로로 하여 Np(VI) 5.1×10^{-3} M이 0.7 ml/min의 유량으로 주입될 때 Np(VI) 또는 Np(V)가 Np(V)이나 Np(VI)으로 산화 또는 환원될 때 예상되는 전류는 5.74 mA로 Cell 2에서 측정된 6.14 mA와 약 6%의 오차를 보이지만 비교적 잘 일치한다. 여기서 다소의 오차는 0.35 mV/sec 주사 속도에서 측정되는 전류가 정상상태에서 측정되는 전류와의 차에 기인되는 것으로 추정된다. 이상의 Fig. 7-9의 결과로부터 본 연구에 사용된 질산용액 0.5-5.5 M에서 Np(V)의 조성은 32-19%로 Np(VI)이 주 성분임을 알 수 있고 질산 농도증가에 따라 Np(VI)의 비율이 증가함을 알 수 있

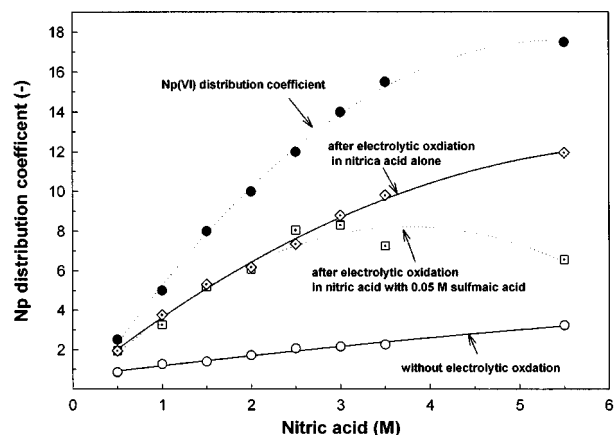


Fig. 10. Np distribution coefficient in nitric acid after Np oxidation at cell 1 of 1.02 V.

Initial aqueous Np: 1.1×10^{-3} M, Organic phase: 30 vol% TBP
Applied potential: 1.02 V vs SSE

다. 질산 5.5 M 이상의 고농도 영역에서 수행한 불균등화에 대한 기존의 연구결과에서는[19, 33, 34], 질산 농도 5.5 M에서 Np(V)의 불균등화율이 76.2%라고 하였는데 이는 Np(V)의 조성이 23.8%라는 것을 의미한다. 이 결과는 Fig. 7의 질산농도 5.5 M에서 Np(V)의 조성 19%와 다소의 차이는 보이지만 상당히 근접된 값을 보인다.

Fig. 10에는 Np용액과 아질산 제거제인 sulfamic acid 0.05 M과 Np용액을 Np(V)의 산화 전위인 +1.02 V가 일정하게 공급되는 Cell 1을 통과시킨 다음, 30 vol% TBP와 상비 1:1로 회분식 접촉한 후 측정된 분배계수 값이 나타나 있다. 전해 반응을 거치지 않은 원래의 Np용액의 분배계수보다 전해 셀을 거친 용액은 용액 중의 Np(VI)과 공존하는 Np(V)이 Np(VI)로 산화되어 분배계수가 5배 이상 증가함을 볼 수 있다. 그러나 문헌에 나타난 화학적인 방법으로 제조된 순수한 Np(VI)의 분배계수 값보다는 낮은데 이는 전해 셀에서 생성된 Np(VI)이 대기중으로 나와 TBP와 회분식 접촉하는 과정에서 일부가 Np(V)으로 재 환원되었기 때문으로 생각된다. Np(VI)은 Np(VI)을 유지하기 위한 특별한 화학제가 없는 상태에서 쉽게 Np(V)로 환원된다고 알려져 있다[19]. 질산 용액에 sulfamic acid를 가지고 Cell 1을 통과한 경우는 sulfamic acid가 없이 Cell 1을 통과하는 경우보다 질산 농도 2.0 M 이상에서부터 분배계수 값이 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이것은 sulfamic acid를 가진 경우 앞서 설명한 것처럼 아질산이 완전히 분해되어 아질산 촉매에 의한 Np(V)의 산화 반응인 식 (3)이 촉진되지 않지만, sulfamic acid가 없는 경우는 전해 셀에서 적당량의 아질산이 생성되어 전해 셀을 나와 회분식 용매추출과정에서 재 환원된 Np(V) 일부가 식 (3)을 통해 다시 Np(VI)로 재 산화되어 분배계수가 sulfamic acid가 없는 경우 보다 높아진 것으로 추정된다. Fig. 11에는 각 Cell에서 질산의 전해 과정 중에서 생성되는 아질산의 농도가 어느 정도인지를 알기 위해 산화전위인 +1.05 V이 공급되는 Cell 1과 환원전위인 +0.68 V이 공급되는 Cell 2에서 나온 용액 중의 아질산의 농도를 측정된 결과가 나타나 있다. Np(V)의 산화전위가 공급되는 Cell 1에서 아질산의 농도는 앞서 설명한 아질산이 식 (3)을 촉진하기 위한 촉매로 작용하는 농도 범위의 약 10^{-5} M 정도임을 볼 수 있고, Np(VI)의 환원전위가 공급되는 Cell 2에서는 Cell 1에서 생성되는 아질산 농도의 약 100배 이상인 10^{-3} M 정도가 됨을 볼 수 있다. 따라서 Fig. 10과 11의 결과로부터 적절한 양의 아질산은 Np(V)의 산화를 촉진시킬 수 있고 Np(V)의 전해 산화만을 위해서는 아질산을 모두 분해시키는 sulfamic acid가 필요치 않음을 알 수 있다.

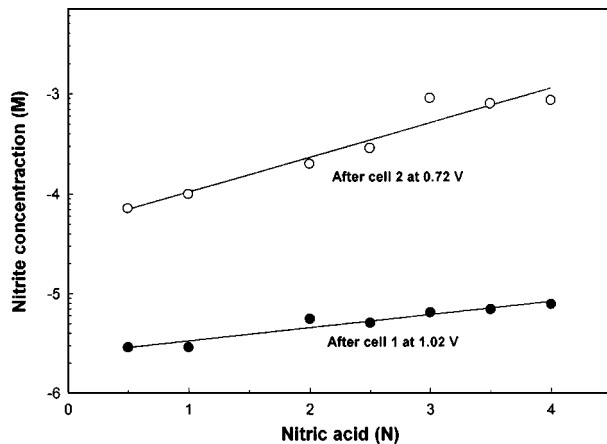


Fig. 11. Nitrite and nitric acid concentrations after cell 1 of +1.02 V and cell 2 of +0.72 V with a change of feeding nitric acid.
Flow rate: 0.6 ml/min

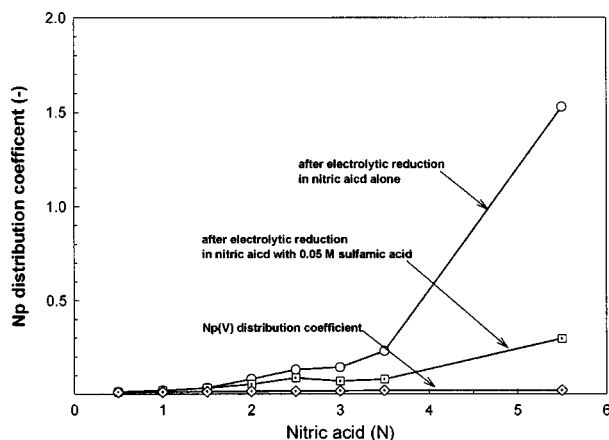


Fig. 12. Np distribution coefficient in nitric acid after Np reduction at cell 2 of 0.72 V.
Initial aqueous Np: 1.1×10^{-3} M, Organic phase: 30 vol% TBP
Applied potential: 0.72 vs SSE

Fig. 12에는 Np(V)를 산화시키기 위한 +1.05 V가 공급되는 Cell 1과 일정한 +0.68 V의 환원전위가 공급되는 Cell 2을 모두 통과하여 나온 Np(V) 용액을 30 vol% TBP와 상비 1:1로 접촉한 후 측정된 분배계수 값이 나와 있다. Cell 2에서는 Fig. 11에서 보듯이 10^{-3} M 정도의 많은 아질산이 생성되므로 아질산 제거제인 sulfamic acid가 없는 경우는 Cell 2를 통해 거의 순수하게 생성된 Np(V)가 산도증가에 따라 식 (4)의 Np(V)의 불균등화 반응에 의해 용매추출과정에서 Np(V) 일부가 Np(VI)으로 변하여 Np분배계수가 질산 농도 2.0 M 이상부터 증가하여 질산농도 5.5 M 정도에서는 분배계수가 약 1.5까지 증가됨을 볼 수 있다. 그러나 0.05 M sulfamic acid를 가진 경우는 질산농도가 3.0 M 정도까지는 Np(V)의 분배계수가 순수한 Np(V)의 분배계수 값과 거의 비슷함을 볼 수 있다. 반면에 Fig. 8에서 보듯이 0.05 M sulfamic acid는 3.5 M 이상의 질산농도에서는 전해적으로 생성되는 아질산을 완전히 제거하지 못하므로 미량 잔존하게 되는 아질산이 촉매로 작용하여 생성된 Np(V)의 일부가 식 (3)을 통하여 Np(VI)으로 산화되어 겉보기 분배계수 값은 다소 상승하는 것으로 추정된다.

Fig. 13에는 1.02 V의 Np(V) 산화 전위가 공급되는 Cell 1을 나온 Np용액을 30 vol% TBP와 추출 시 상비 변화에 따른 추출률의 변화

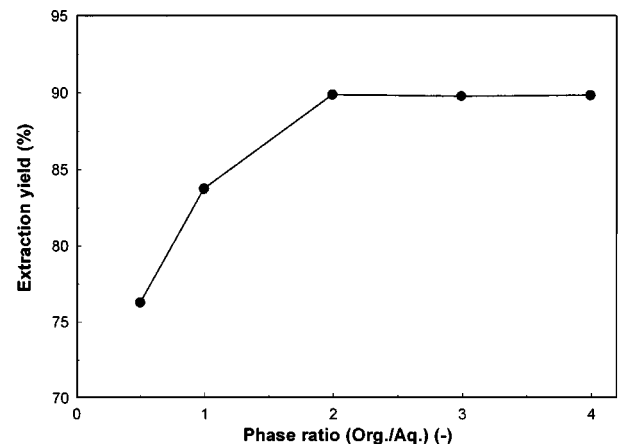


Fig. 13. Extraction yield with a change of phase ratio after cell 1 of electrolytic oxidation at 1.02 V(vs SSE).
Initial aqueous Np: 0.0011 M in 2.0 M HNO₃, Organic phase: 30 vol% TBP

가 나타나 있다. 여기서 추출률은 (유기상으로 이동된 Np의 양/초기 수용상의 Np의 양 $\times 100$)으로 정의되었다. 상비가 증가함에 따라 추출률은 증가하다가 상비가 2 이상에서는 추출률이 약 90%로 더 이상 증가하지 않음을 볼 수 있다.

4. 결 론

이상의 실험으로부터 Np의 질산에서의 상태가 분석과 Np의 상태가 조정에 의한 30% vol. TBP에 대한 추출증진에 대해 다음과 같이 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 본 연구에서 상용된 Np용액에는 Np(IV)가 없이 Np(V)와 Np(VI)만이 존재하고 질산농도 0.5-5.5 M에서 Np(V)의 조성은 32-18%이었다.
- (2) Np용액 중에 공존하는 Np(V)를 Np(VI)로 전해적 방법으로 산화시킨 후 분배계수는 5배 정도 증가하였다.
- (3) 10^{-5} M 이하의 아질산은 Np(V)의 산화반응을 촉진시켜 주는 촉매 역할을 하고 10^{-4} M 이상의 아질산은 Np(VI)에 대해 환원제로 작용하였다.
- (4) Np(V)의 산화를 하는 경우 질산의 전해반응에 의해 생성되는 아질산을 분해 제거시키기 위한 sulfamic acid는 필요 없었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기 사업의 일환으로 수행되었습니다.

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. Benedit, M., Pigford, T. H. and Levi, H. W.: "Nuclear Chemical Engineering," 2nd Edt., McGraw-Hill Book Company(1981).
6. Dukes, E. K.: "Oxidation of Neptunium(V) by Vanadium(V)," DP-434 (1959).
7. Srinivassan, N. et al.: "Counter-current Extraction Studies for the Recovery of Neptunium, Part I," BARC-734(1974).
8. Yoshida, Z. and Tachikawa, E.: *Nuclear Engineering(Japanese)*, **38**, 48 (1992).
9. Couper, A. M., Pletcher, D. and Walsh, F. C.: *Chem. Rev.*, **90**, 837 (1990).
10. Stock, J. T. and Orna, M. V.: "Electrochemistry, Past and Present," ACS Symposium series 390, American Chemical Society, Washington DC (1989).
11. Petrich, G., Galla, U., Goldacker, H. and Schmieder, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**(4), 981(1986).
12. Feess, H. and Wendt, H.: *Chemie Ingenieur, Technik*, **53**(10), 808(1981).
13. Kim, K. W., Lee, E. H. and Yoo, J. H.: *Sep. Sci. Tech.*, **43**(13), 1999 to be printed.
14. Kihara, S., Yoshida, Z. and Aoyagi, H.: *Bunseki kagaku*, **40**, 309(1991).
15. Kim, K. W., Byeon, K. H., Lee, E. H., Yoo, J. H. and Park, H. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**(4), 743(1996).
16. Kim, K. W., Lee, E. H., Yoo, J. H. and Park, H. S.: U. S. patent 5,904,849 (1999).
17. Kim, K. W., Byeon, K. H., Lee, E. H., Yoo, J. H. and Park, H. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**(3), 416(1997).
18. Kim, K. W., Lee, E. H., Shin, Y. J., Yoo, J. H. and Park, H. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(9), 2717(1996).
19. Schulz, W. W., Navratil, J. D. and Talbot, A. E.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate," Vol. I, Vol. III, CRC Press Inc., Florida (1984).
20. Keller, C.: "The Chemistry of the Transuranium Elements," *Kemchemie in Einzeldarstellungen*, Vol. 3, Verlag Chemie GmbH(1971).
21. Siddall, T. H. and Dukes, E. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 790(1959).
22. Wehrey, F.: French report CEA-R-5478(1989).
23. Friedman, H. A. and Toth, L. M.: *J. Inorg. and Chem.*, **42**, 1347(1980).
24. Tochiyama, O. and Nakamura, Y.: *J. Nucl. Sci. Tech.*, **32**, 50(1995).
25. Tochiyama, O. and Nakamura, Y.: *J. Nucl. Sci. Tech.*, **32**, 118(1995).
26. Moulin, J. P.: French report CEA-R-4912(1979).
27. Gourisse, D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 831(1971).
28. Kim, K. W., Lee, E. H., Choi, I. K., Yoo, J. H. and Park, H. S.: printed in this journal, **38**(2), (2000).
29. Epstein, J. A., Levin, I. and Raviv, S.: "Proceedings of Third United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy," **8**, 436(Paper No. 818)(1964).
30. Vetter, K. J. Z.: *Phys. Chem.*, **194**, 199(1960).
31. Bard, A. J., Parsons, R. and Jordan, J.: "Standard Potentials in Aqueous Solution," Page 127, Marcel Dekker Inc. N.Y.(1985).
32. Thompson, G. H. and Thompson, M. C.: U. S. Report DP-1452(1977).
33. Wisnubroto, D. S., Ikeda, H. and Suzuki, A.: *J. Nucl. Sci. Tech.*, **28**, 1100 (1991).
34. Escure, H., Gourisse, D. and Lucas, J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 831(1971).