

TBP에 의한 모의방사성 폐액 내 Re, Np 및 잔존 U의 선택적 분리

이일희[†] · 김수호 · 임재관 · 김광욱 · 유재형

한국원자력연구소

(2000년 6월 22일 접수, 2000년 11월 22일 채택)

A Selective-Separation of Re, Np and Residual U from the Simulated Radwaste Solution Containing the Oxidant of Np by Solvent Extraction with Tributyl Phosphate

Eil Hee Lee[†], Soo Ho Kim, Jae Gwan Lim, Kwang Wook Kim and Jae-Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 22 June 2000; accepted 22 November 2000)

요 약

Np의 산화제로 1 g/L NH_4VO_3 함유된 10 성분계의 모의방사성 폐액으로부터 Re, Np 및 잔존 U만을 선택적으로 분리하기 위하여 TBP에 의한 이들의 공추출과 역추출 거동 규명 및 이의 조업조건을 고찰하였다. Re, Np, U의 공추출 조건으로는 TBP의 농도를 증가시키는 것보다 O/A 비를 2 정도로 증가시키는 것이 효과적이다. 그리고 Re, Np, U 등이 공추출된 유기상으로부터 NBA에 의해 Np만을 선택적으로 환원 역추출할 수 있으며, 조건으로는 Np이 67% 역추출되는 NBA=1.04 M, O/A=1이 적당하다. 이때 Re이 70% 정도 Np과 같이 공역추출되므로 Np의 분리에 앞서 Re를 미리 제거시켜야 한다. 한편 Re의 선택적 역추출은 O/A 비 변화를 통한 Np의 공역추출 감소가 요구되고 있으며, Re 및 Np이 각각 80%, 6%로 역추출되는 5 M 질산, O/A=4가 적당하다. 반면에 U의 선택적 역추출은 U의 분리에 앞서 Re와 Np을 미리 제거시켜야 하며, 0.01 M 질산, O/A=7에서 약 76%의 U이 역추출되었다.

Abstract – For the selective separation of Re, Np and residual U from the 10 components simulated radwaste solution containing the NH_4VO_3 of 1 g/L as an oxidant of Np, the behavior of co-extraction by tributyl phosphate/n-dodecane and stripping of Re, Np, U and their operation conditions were evaluated. Co-extraction of Re, Np and U was more effective increase of O/A ratio than with increase of TBP concentration. Co-extraction yields of their elements were 28.6%, 93.8% and 96.2% at O/A=2, respectively. It was found that Np was effectively stripped by reduction with a NBA (normal butyraldehyde) from the loaded organic phase. At 1.04 M NBA and O/A=1, Np and Re was co-stripped about 67% and 70%, respectively. So, Re must be removed before separation of Np. Stripping of Re, however, was needed the decrease of the co-stripping yields of Np with change of O/A ratio. At 5 M HNO_3 and O/A=4, Np and Re was co-stripped about 80% and 6%, respectively. On the other hand, Re and Np must be removed before separation of U. U was stripped about 76% at 0.01 M HNO_3 and O/A=7.

Key words: Rhenium, Neptunium, Uranium, Oxidation/Reduction, Tributyl Phosphate

1. 서 론

군분리/소멸처리(partitioning and transmutation: P-T)는 고준위 방사성폐기물(HLW: high level radioactive waste)에 함유된 장수명 핵종(LLN: long lived nuclides: Am, Cm, Np, Tc, I 등)을 분리하여 이를 원자로나 가속기 또는 가속기/미입체로 등을 이용하여 단반감기(short lived half life) 핵종이나 안정 핵종으로 전환시키는 것이다[1, 2].

상기 장수명 핵종군 중에서도 Tc(Technetium, Tc-99), Np(Neptunium, Np-237)은 각각 반감기가 2.13×10^5 년, 2.14×10^6 년으로[1, 2], 방사성 독성이 크고 다른 장수명 핵종인 Am(Americium), Cm(Curium)보다 지하에서의 핵종이동이 빠르기 때문에 ALI(Annual Limit of Intake)개념

이 도입된 ICRP(International commission on radiation protection) 30에 의거 우선적으로 분리해야 할 핵종으로 권고되고 있다[3].

질산 매질의 HLW에서 Tc는 TcO_4^- 즉, Tc(VII)로 존재하고 있는데 반하여 Np은 IV가, V가 및 VI가로 존재하고 있으며, 2 M 이하에서는 주로 V가로, 3 M 이상에서는 불균등화(disproportionation) 반응에 의거 IV가 및 VI가 등이 공존한다고 발표되고 있다[4, 5]. 한편 U은 거의 모두 U(VI)로 존재하고 있다. 그러므로 주로 III가로 존재하고 있는 Am, Cm 등과는 산화가 상태 및 고유 특성이 상이하여 이를 함께 분리할 수 없고 따로 분리해야 한다[1, 2]. 또한 소멸처리 관점에서 볼 때 U은 핵분열성물질(fertile material)로 이를 소멸처리시키면 새로운 장수명 핵종이 재생산되므로 소멸처리시키기 전에 이를 따로 분리하여 처리해야 한다. 반면에 Tc, Np은 소멸처리 방법이 서로 달라 즉, Tc 경우는 중성자 포획반응으로 열중성자 영역에서, Np의 경우 중성자 포획반응의 열중성

[†]E-mail: nehlee@kaeri.re.kr

자 영역에서는 새로운 장수명핵종을 다시 생성하므로 중성자 포획 단면적과 핵분열 단면적 등을 고려하여 고속중성자 영역에서 소멸처리시켜야 하는 것으로 알려져[1, 6] 있어 이를 모두 선택적으로 분리해야만 한다.

Tc, Np의 분리법으로는 용매추출법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 등 여러 가지 방법이 제시되고 있으나[1, 2, 4, 5], 본 연구에서는 TBP(tri-butyl phosphate)에 의한 용매추출을 선정하였다. TBP에 의한 Tc만의 추출은 낮으나, 미량의 U(uranium) 또는 Zr(zirconium)이 함유된 상태에서는 Tc 추출이 상승된다[7, 8]. 한편 Np의 추출능은 $Np(VI) > Np(IV) \gg Np(V)$ 순으로, Np(V)는 추출력이 매우 낮아 V(V), $KMnO_4$, Ce(IV), $K_2Cr_2O_7$ 등의 산화제나 HAN(hydroxyl amine nitrate), U(IV), ferrous sulfamate 등의 환원제를 첨가하여 추출성이 높은 Np(VI)나 Np(IV)로 변화시켜 수행한다. 그러나 강력한 산화제($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, 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 되며, Ce(Cerium)은 TBP에 추출성이 높은 Ce(IV)로 전환시키게 된다[9, 10]. 또한 이런 강력한 산화제는 유기상으로 추출된 Np(VI)를 Np(V)로 다시 환원하여 역추출할 시 문제점을 야기시킬 수 있다.

지금까지 TBP에 의한 Tc, Np의 분리 연구동향을 보면 U의 농도가 높은 영역(약 0.1 M 이상)에서 Tc, Np이 U과 함께 상당량이 공추출되고, 나머지는 추산상(raffinate)에 분배되어 존재하고 있음으로 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 장수명핵종군 분리 즉, HLW로부터 Tc, Np, U의 선택적 분리 공정을 개발하는 관점에서의 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전 연구[11, 12] 결과를 근간으로 하여 Np만을 Np(VI)로 산화시키고, 기타 원소에는 별 영향을 미치지 않는 V(V) (NH_4VO_3)를 Np의 산화제로 선정하여 HLW로부터 Tc, Np 그리고 미량 존재하고 있는 U을 선택적으로 분리할 수 있는 공정 개발을 목적으로 수행하였다. 그리고 Tc의 대체물로는 전 연구[11]와 같이 Tc와 화학적 성질이 유사하며 Tc의 방사화학적 실험 수행에 가장 보편적으로 활용되고 있는 Re(Rhenium : 질산매질에서 ReO_4^- 로 존재)을 선정하여 수행하였다. 실험은 우선 Np의 산화제가 첨가될 시 Re의 추출에 미치는 영향을 고찰하였으며, 다음으로는 10성분계 용액(Np 산화제로 1 g/L NH_4VO_3 함유)을 대상으로 Re, Np, U의 공추출과 이의 선택적 역추출 거동 규명 그리고 연속 추출장치 운전 시 요구되는 조업조건을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 모의용액 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 Re, Np과 U에, 산화가 III가의 MA(Minor Actinide) 및 RE(Rare Earth elements)의 대표원소로 Nd(Neodymium) 및 Y(Yttrium), 알칼리 금속의 Cs(Cesium), 알칼리 토금속의 Sr(Strontium), 그리고 용매추출 공정 전반에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 Zr, Mo(Molybdenum) 및 Fe(iron) 등이 함유되어 있는 총 10성분계로 구성하였다. 용액 제조 시 사용된 모든 시약(Re 및 Mo를 제외하고는 모두 질산염 형태) 및 Np의 산화제와 환원제로 각각 이용한 NH_4VO_3 와 NBA(normal butyraldehyde : $n-C_4H_8O$)은 모두 특급 시약으로 기타 정제 과정 없이 직접 사용하였다. 이들 시약은 U(Merk Co.)과 Mo(Junsei Co.)를 제외하고는 모두 Aldrich 제품이다.

한편 Np는 영국의 AEA technology사 제품의 방사성 동위원소인 Np-237를 구입하여 사용하였으며, 실제 2 M 질산매질의 HLW 내 Np는 대

Table 1. Chemical composition and concentration of the simulated HLW

Element	Compound	Concentration, (M)	
		Estimate HLW [14]	Simulated HLW
Np	Np-237	0.0015	Tracer
Tc		0.015	-
Re	Re_2O_7	-	0.015
U	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.0076	0.008
Zr	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	0.069	0.061
Mo	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	0.069	0.068
Fe	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.038	0.038
Nd	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.0434	0.043
Y	$Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	0.0084	0.008
Cs	$Cs(NO_3)$	0.0371	0.037
Sr	$Sr(NO_3)_2$	0.0165	0.017
H+	HNO_3	2.0	2.0

부분이 Np(V)로 존재한다고 보고되고 있어[13], 30% TBP/n-dodecane (이후 TBP로 기술)에 의해 1회 추출한 수용상을 사용하여 모의용액 내 Np(V)가 90% 정도 되게끔 하였다. 모의용액 내 각 원소의 화학적 조성 및 농도는 Table 1과 같다.

2-2. 추출용매 제조

추출용매는 추출제인 TBP(Junsei Chemical Co. Ltd., 순도 99.5%)를 희석제인 n-dodecane과 혼합하여 추출조건에 맞는 질산용액과 평형상태가 되도록 분액 깔대기에서 진탕하여 선행형(pre-equilibration)시킨다. 그런 다음 상분리(phase separation)하여 유기상만을 분리 여과지(Whatman, 1 PS)로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다.

2-3. 실험방법

모든 실험은 회분식으로 상온에서 수행하였다. 방법으로는 (1) 공추출은 20 ml vial에 미리 제조된 10성분계 모의용액(Np 산화제로 1 g/L NH_4VO_3 함유)과 추출제인 TBP를, (2) 선택적 역추출은 30% TBP 및 O/A=2에서 추출된 유기상을 대상으로 하여 Np의 역추출은 환원제인 NBA와 2 M 질산 용액을, Re의 역추출은 고산도의 질산 용액을, U의 역추출은 저 산도의 질산 용액을 각각의 실험조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 그런 다음 이를 온도와 시간조절기가 부착된 진탕기(dry air bath shaker, 국제과학, model : 36-sin-100)을 이용하여, 추출은 30분, 역추출은 60분간 진탕하여 완전히 평형이 이루어지도록 하였다. 그런 다음 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 수행하였다. 이때 유기상에 있는 금속이온의 농도는 물질 수지식에 의해 계산하였다.

2-4. 분석

수용상의 Re, 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, 그리고 방사성 동위원소인 Np-237은 MCA (Multi Channel Analyzer, Model : OXFORD TENNELEC TC702, HPGe detector)를 이용하여 분석하였다. 수용상 내 질산 농도의 분석은 0.1 N NaOH를 적정용액으로 이용하여 자동적정 분석기(Model: Metrohm 716 DMS Titrimo)로 각각의 수소이온 농도를 분석하여 측정하였다. 한편 추출률(E) 및 역추출률(S)은 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 금속 원소의 농도를 분석하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$E(\%) = 100 \times RD / (1 + RD)$$

$$S(\%) = 100 - E$$

여기서 R : O/A(volume ratio of organic phase to aqueous phase)
 D : 분배 계수(distribution coefficient: $C_{Org.}/C_{Aq.}$)
 $C_{Org.}$: 유기상에서의 각 원소 농도(mol/L)
 $C_{Aq.}$: 수용상에서의 각 원소 농도(mol/L)

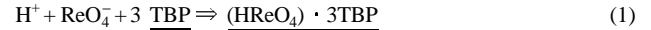
3. 실험결과 및 토의

Re, Np 및 U의 공추출 및 역추출의 기준은 실제 HLW의 처분 시 잠재적 위험성을 최소화하기 위해서 HLW로부터의 장수명 핵종의 분리계수(separation factor: D_{FP}/D_{LLN}) 약 100 이상을 요구하고 있어[15], 본 연구에서는 연속추출장치(mixer settler)의 단수 등을 고려하여 추출은 1 단 기준 약 70-80% 정도, 역추출은 관심대상 핵종은 약 60-70% 이상, 그리고 상대핵종은 10% 이하가 역추출(상호분리 계수 약 10정도) 되는 조건을 잠정적으로 설정하여 수행하였다. 이 조건 설정은 장수명 핵종을 분리하는데 있어 비교적 적은 단수에서 효과적으로 수행할 수 있으며, 소요 단수의 감소는 방사성폐기물의 발생량을 직접적으로 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

3-1. 공추출

3-1-1. Re, Np 및 U 추출 특성

Fig. 1에는 단일성분계를 대상으로 Np의 산화제(1 g/L의 NH_4VO_3)가 첨가될 시 30% TBP, O/A=1에서 초기 질산농도 변화에 따르는 Re, Np 및 U의 추출률이 나타나 있다. Re의 추출 경향을 보면 Np의 산화제 첨가 여부에 관계없이 질산이 없는 경우에는 거의 추출이 되지 않고, 질산농도 1 M까지는 질산농도 증가에 따라 추출률이 증가하다가 1 M 이후에서는 급격히 감소하고 있다. 이는 이 등의 연구[11]에서 고찰한 것과 같이 질산농도 1 M 이하에서는 질산이 추출된 후에도 Re를 추출할 자유 TBP 농도가 충분할 만큼 여유가 있어 추출률이 증가하지만, 1 M 이상에서는 질산 농도 증가에 따라 상당량의 질산이 추출되고 이로 인하여 Re의 추출에 이용될 자유 TBP의 농도가 상대적으로 많이 감소하여 질산 농도가 증가함에도 불구하고 추출률이 감소한 것으로 생각된다. 또한 질산이 없는 상태에서 전혀 추출이 일어나지 않는 것으로 보아 Re 추출은 TBP와는 직접적으로 결합하지 못하고, 지금까지 보고된 [16] $HReO_4$ (perrhenic acid)형태로 식 (1)과 같이 추출되는 것으로 생각된다. 여기서 밑줄은 유기상을 의미한다.



특이한 점으로는 Np의 산화제가 첨가될 경우 첨가되지 않은 경우보다 약 3-5% 정도 추출률이 감소하고 있다. 감소 정도가 실험 오차 범위 내이나, 이 값이 일률적으로 감소하여 실험 오차로만 처리하기에는 무리가 있는 것 같다. 이런 현상은 미리 예측하지 못한 것으로 본 연구에서는 이의 원인을 규명하지 못했다.

반면에 Np, U의 경우는 질산농도 증가에 따라 증가하는 경향으로 2 M 질산에서 각각 75.2%, 94.7%가 추출되었다. 이는 Np과 U의 추출이 식 (2), (3)과 같이 알려져 있어[5, 9] 질산농도가 증가할수록 NO_3^- 농도가 증가되어 추출률이 증가된 것으로 판단되며, 또한 Re이 첨가되지 않은 상태에서 얻어진 결과[12]와 $\pm 2-3\%$ 에서 일치하고 있다. 이는 TBP에 대한 추출능 및 착물(complex) 형성이 $UO_2^{2+} > NpO_2^{2+} \gg ReO_4^-$ 로 알려져 있어[13, 16] 우선적으로 U이 추출된 다음 Np이 추출되고 마지막으로 Re이 추출될 것이므로 Np과 U의 추출에 Re의 첨가 여부는 별 영향을 끼치지 못하고 있는 것 같다.

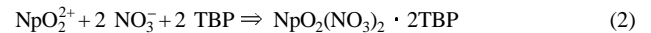


Fig. 1의 결과로부터 질산 농도를 변화시켜 즉, 높은 농도의 질산으로 Re를 역추출한 후, 낮은 농도의 질산으로 U를 역추출하면 Re과 U를 서로 분리할 수는 있으나, 이 경우 Np이 U과 공역추출되므로 질산 농도의 변화만으로는 Re, Np과 U를 모두 선택적으로 분리할 수 없음을 알 수 있다.

3-1-2. 10 성분계 공추출

Fig. 2에는 2 M 질산의 10성분계(1 g/L의 NH_4VO_3 함유)를 대상으로 O/A 변화에 따르는 각 원소의 추출률이 나타나 있다. 이때 O/A 비는 조업 변수로서 일반적으로 추출 및 역추출 시 제2차 폐기물의 발생량을 감소시키기 위하여 가능한 높여주는 것이 보다 효과적이지만 연속 공정의 조업을 고려하여 적절히 선정되어야 한다.

Re, Np 및 U를 제외하고는 TBP에 대한 각 원소들의 분배계수 값이 0.05 이하로 매우 적은데 기인하여[9] O/A=2.5에서도 10% 이하가 공추출되었다. 반면에 Re, Np 및 U의 경우는 모두 O/A 비 증가에 따라 추출률이 증가하고 있으며, O/A=2에서 각각 28.6%, 93.8%, 96.2%가 공추출되었다. 이는 O/A 비 증가가 동일 상비에서 TBP의 농도를 증가시켜 주는 효과를 나타내어 추출률이 증가된 데 기인한다. 그리고 V(V)에 의해 다른 원소에는 별 영향을 주지 않고 식 (4)와 같이 Np(V)만을 Np(VI)로 산화시켜 효과적으로 공추출할 수 있음을 재확인할 수 있었다. TBP

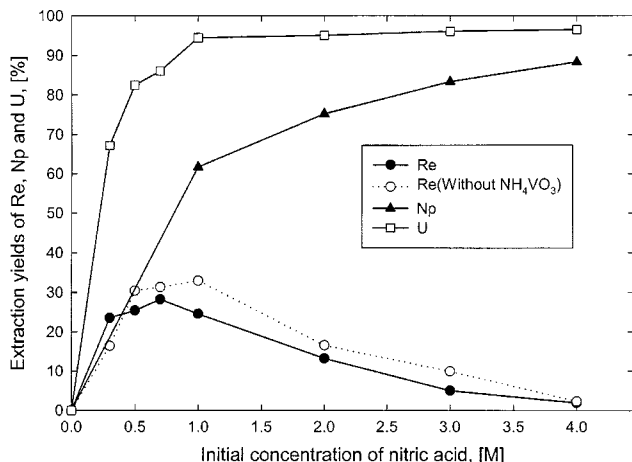


Fig. 1. Extraction yields of Re, Np and U with initial nitric acid concentration in single component system at 30% TBP and O/A=1.

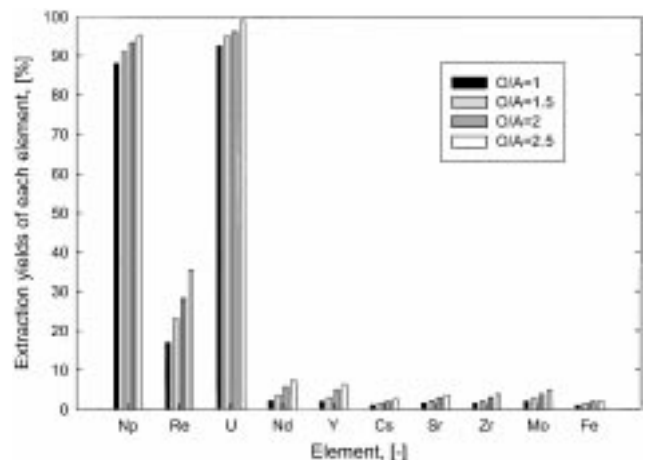
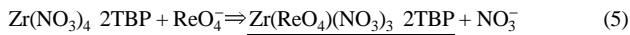


Fig. 2. Extraction yields of each element with O/A ratio in the 10 components system at 2 M HNO_3 and 30% TBP.

에 의한 추출 반응은 이 등의 연구[11, 12]에서 고찰한 것과 같이 Re의 경우는 식 (1)과 (5)에 의해, Np 및 U은 각각 식 (2)와 (3)에 의해 이루어지고 있는 것으로 추정된다.



이상의 결과로부터 방사성 폐액으로부터 Re, Np, U만을 공추출하여 이를 선택적으로 분리하려는 본 연구의 목적을 만족시키기 위해서 TBP의 농도를 증가시키는 것보다는 O/A 비를 2 정도로 증가하여 수행하는 것이 바람직하다. 이는 TBP 농도를 너무 증가시키면 HLW 내 공존하고 있는 핵분열생성물(fission product)을 모두 공추출하게 되어 Re, Np, U에 대한 추출 선택도를 저하시키므로, 또한 이의 증가는 유기상의 밀도 및 점도를 함께 높이지게 하여 연속 추출장치에서의 조업이 사실상 불가능하기 때문이다.

상기 Re의 결과로부터 Tc의 경우를 예측하여 보면 2 M 질산에서 Tc의 분배계수가 Re의 약 2-2.5배 정도[15, 17], 산화제가 첨가된 10성 분계에서의 Re의 분배계수가 약 0.22 정도이므로 Tc은 0.5 이상이 될 것이므로 O/A=2에서 50% 이상이 공추출될 것으로 추측된다. 이 경우 Tc의 추출율을 보다 향상시키기 위해서는 추출 단수를 증가시키면 가능할 것으로 보이나 향후 이에 대한 확인 연구가 필요하다.

3-2. Np, Re 및 U의 선택적 역추출

선택적 역추출의 모든 실험은 2 M 질산, 30% TBP, O/A=2에서 Re, Np 및 U 등이 공추출된 유기상을 대상으로 하여 수행하였다. 이때 유기상 내 함유된 각 원소의 농도는 $\text{Re}=2.12 \times 10^{-3}\text{M}$, $\text{U}=3.85 \times 10^{-3}\text{M}$, $\text{Zr}=9.9 \times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Mo}=1.31 \times 10^{-3}\text{M}$, $\text{Fe}=3.8 \times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Nd}=1.23 \times 10^{-3}\text{M}$, $\text{Y}=2 \times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Cs}=3.7 \times 10^{-4}\text{M}$, $\text{Sr}=2.45 \times 10^{-4}\text{M}$ 였다.

3-2-1. Np의 환원 역추출

Np의 환원 역추출제로는 Np(VI)만을 Np(V)로 환원시키고 기타 원소에는 별 영향을 미치지 않는 것으로 알려진[18] NBA를 선정하여 수행하였다. Fig. 3은 O/A=1, 1.04 M NBA에서 환원시간 변화에 따르는 Np의 역추출률이다. 이때 NBA가 유기 화합물(organic compound)이므로 환원된 Np를 수용상으로 역추출하기 위하여 2 M의 질산 용액을 수용상으로 고정하여 수행하였다. 환원시간 30분 후에는 Np의 역추출률 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 NBA에 의한 Np의 환원 역추출 시 약 30분 정도의 환원 시간이 소요됨을 의미하는 것이지만 본 연구에서는 충분히 평형에 도달하기 위하여 60분으로 고정하였다.

Fig. 4는 O/A=1에서 NBA 농도 변화에 따르는 Re, Np 및 U의 공역

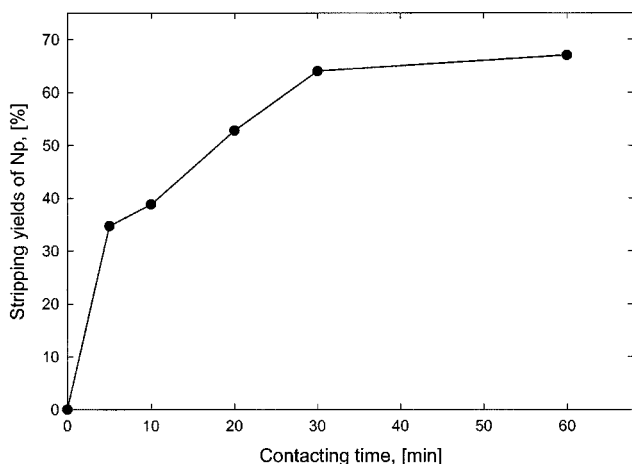


Fig. 3. Stripping yields of Np with contacting time at 1.04 M normal butyraldehyde and O/A=1.

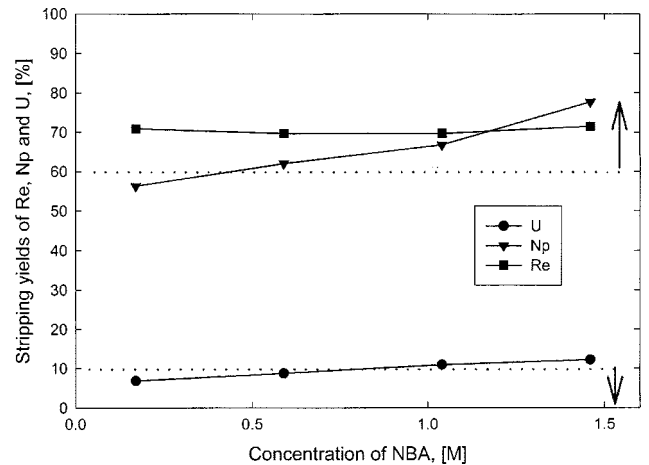


Fig. 4. Stripping yields of Re, Np and U with normal butyraldehyde concentration at O/A=1.

추출률이다. Re의 경우 NBA 농도에 관계없이 약 70% 정도가 역추출되며, NBA에 의해 Re이 환원되지 않음을 알 수 있다. 이는 역추출 수용상으로 2 M 질산 용액을 사용한 데 기인하는 것으로 Fig. 3의 2 M HNO_3 , O/A=1에서 Re의 추출률이 약 18%인 것으로 볼 때 역추출은 약 80% 정도가 역추출되어야 하는데 이보다 작은 값으로 나타내었다. 또한 질산 매질에서 ReO_4^- 의 환원이 ReOx 형태로 환원된다고만 보고되었을 뿐[19] 산화/환원에 대한 연구가 매우 미미하며 표준 환원전위(standard reduction potential)로는 비교하지 못하였다. 한편 U의 경우는 NBA 농도 증가에 따라 역추출이 다소 증가하는 경향이나 거의 실험오차 범위로서 NBA 농도에는 거의 영향을 없는 것 같다. 이는 NBA의 표준 환원전위가 0.96 V(SHE 기준)로 알려져 있어[17], U(VI)/U(IV)의 환원 전위인 0.338 V[9, 19] 보다 커 U의 산화가 상태가 변화하지 않고 TBP에 추출성이 좋은 U(VI)로 존재하는데 기인하는 것 같다. 또한 이의 역추출률이 $10 \pm 3\%$ 로, 이 또한 역추출 수용상으로 2 M 질산 용액을 사용한 데 기인하는 것으로, Fig. 3의 2 M HNO_3 , O/A=1에서 U의 추출률이 약 92% 정도임을 고려할 때 역추출은 약 8% 정도가 될 것이므로 거의 유사한 값을 보이고 있다. 반면에 Np은 NBA 농도 증가에 따라 산화 추출된 Np(VI)를 Np(V)로 보다 많이 환원시켜 증가하고 있으며, 1.04 M NBA에서 약 67% 정도가 역추출되었다. 이는 Np(VI)/Np(V)의 환원 전위가 1.15 V[9, 19]로, NBA의 환원 전위인 0.96 V 보다 커서 효과적으로 Np(VI)만을 Np(V)로 환원시킨 데 기인한다.

Table 2에는 Np, Re, 및 U를 각각 기준으로 한 상대 원소의 분리계수를 나타내었다. 분리계수 측면에서 Np의 선택적 역추출을 보면 Re와 Np의 분리는 어떤 변수(질산 농도, 단수, O/A 비 등을 조정하여도 불가능할 것으로 보이며, Np의 분리에 앞서 반드시 Re를 제거시켜야 함을 알 수 있다.

Fig. 5는 NBA의 농도 및 O/A 비 변화에 따르는 Np의 역추출률이다. NBA 농도 증가에 따라 증가하는데 반하여, O/A 비 증가에 따라서는 감소하고 있다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 O/A 증가에 따라 추출률이 증가하여 역추출률이 감소된 것으로, Np의 환원 역추출 조건으로는 Np이 약 67% 역추출되는 NBA=1.04 M 및 O/A=1 정도면 적당한 것으로 판단된다.

3-2-2. Re의 역추출

Fig. 6은 O/A=1에서 질산 농도 변화에 따르는 Re, Np 및 U의 공역추출률이 나타나 있다. Re의 경우 질산 농도 증가에 따라 증가하여 5 M에서 약 99% 정도가 공역추출되었다. 이는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 질산 농도 1 M 이상에서는 질산 농도 증가에 따라 추출률이 급격히 감

Table 2. Separation factor of each element with respected to Np, Re and U

S.F.(D_M/D_{Np})				S.F.(D_M/D_{Re})				S.F.(D_M/D_U)			
NBA [M]	Re/Np	Np/Np	U/Np	HNO ₃ [M]	Re/Re	Np/Re	U/Re	HNO ₃ [M]	Re/U	Np/U	U/U
0.17	0.5	1.0	13.9	2	1.0	7.7	86	0.01	0.8	0.6	1.0
0.59	0.7	1.0	15.7	3	1.0	29.4	383	0.05	0.7	0.5	1.0
1.04	0.9	1.0	16.4	4	1.0	83.8	684	0.1	0.5	0.3	1.0
1.46	1.4	1.0	25.1	5	1.0	306	690	0.3	0.2	0.1	1.0

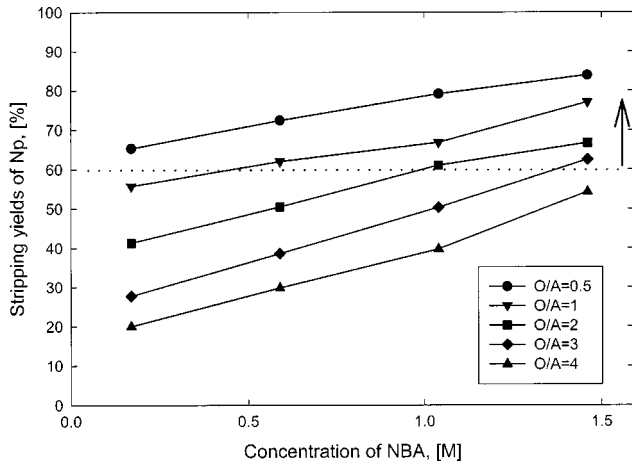


Fig. 5. Stripping yields of Np with concentration of normal butyraldehyde concentration in various O/A ratios.

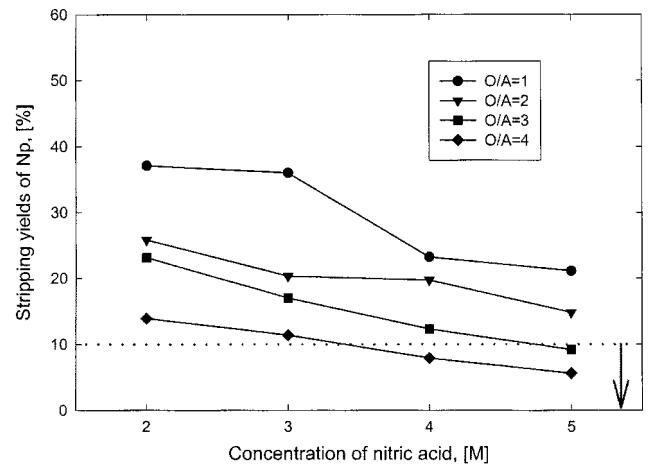


Fig. 7. Stripping yields of Np with nitric acid concentration in various O/A ratios.

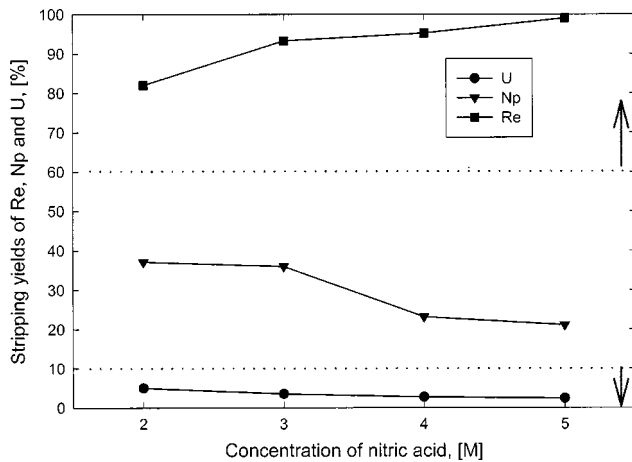


Fig. 6. Stripping yields of Re, Np and U with nitric acid concentration at O/A=1.

소하여 역추출이 증가되는 Re의 고유 특성에 기인한다. U 경우는 질산 농도 증가에 따라 다소 감소하는 경향이지만 감소 폭은 그리 크지 않고, 5 M에서 5% 이하가 공역추출되었다. 이는 Fig. 1의 질산 농도 2 M 이상에서의 U 추출이 질산 농도 증가에 따라 약 93-97% 정도로 추출된 데 기인한다. 반면에 Np는 질산 농도 증가에 따라 감소하며 5 M에서 약 21% 정도가 공역추출되었다. 이는 식 (2)와 같이 질산 농도가 증가할수록 NO₃ 농도가 증가되어 추출이 증가되므로 역추출이 감소되었다.

이로부터 Re의 선택적 역추출 시 U는 별 문제가 없으나, Np는 상당량이 공역추출되므로 이를 해결하여야 한다. 이를 위해서는 조업 변수인 O/A 비의 변화를 통한 Np의 공역추출 감소가 요구되는데, 이때 주의해야 할 점은 O/A 비를 증가시키면 Np와 Re 모두 추출이 증가하여 이의 역추출이 모두 감소될 것이므로 이를 적절히 고려하여야 한다.

Fig. 7은 질산농도 및 O/A 비 변화에 따르는 Np의 역추출률이다. 질산농도 및 O/A 비 증가에 따라 감소하고 있다. 5 M 질산 및 O/A=4에서 Np의 역추출률이 6% 이하로 감소하여 Np이 공역추출되는 문제는 극복할 수 있을 것으로 보인다.

Fig. 8은 질산농도 및 O/A 비 변화에 따르는 Re의 역추출률이다. 질산농도 증가에 따라 증가하며, O/A 비 증가에 따라서는 감소하고 있다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 1 M 이상의 질산에서 TBP에 대한 Re의 고유 추출 특성에 의해, 그리고 O/A 비 증가에 따른 자유 TBP 농도 증가에 의해 추출률이 증가하여 역추출이 감소된 데 기인한다. 이상의 결과로부터 Re의 선택적 역추출 조건은 5 M 질산, O/A=4 정도면 적당할 것으로 판단되며, 이때 Re는 80% 정도 역추출되었다.

3-2-3. 잔존 U 역추출

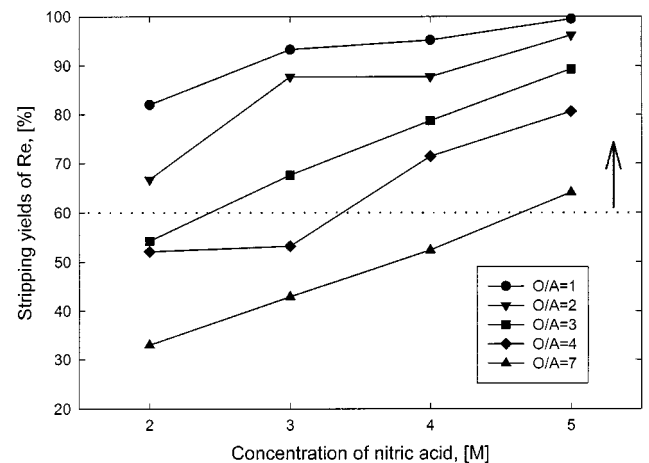


Fig. 8. Stripping yields of Re with nitric acid concentration in various O/A ratios.

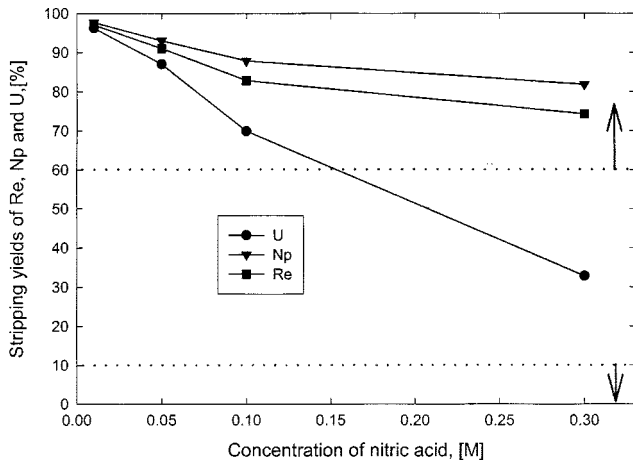


Fig. 9. Stripping yields of Re, Np and U with nitric acid concentration at O/A=1.

Fig. 9는 O/A=1에서 질산 농도 변화에 따르는 Re, Np 및 U의 공역추출률이다. 질산 농도 증가에 따라 모두 감소하고 있다. 이는 낮은 질산 농도에서 TBP에 대한 이들의 분배계수가 적는데[5, 15, 17] 기인하는 것으로, 0.05 M HNO_3 에서 U, Re 및 Np이 각각 87%, 91%, 93% 정도가 공역추출되었다. 그러므로 U를 선택적으로 역추출하기 위해서는 U의 분리에 앞서 반드시 Re와 Np을 미리 제거시켜야 함을 알 수 있다. Table 2의 분리계수 측면에서 보면 3 M 질산에서 U와 Re, Np의 분리는 가능하나 이 경우 관심대상 핵종인 U의 역추출은 감소되고, 상대 핵종인 Re, Np의 역추출이 증가되는 상반된 현상을 보이고 있으므로 본 연구의 목적을 만족시키지 못한다.

Fig. 10은 질산 농도 및 O/A 비 변화에 따르는 U의 역추출률이다. 질산 농도 및 O/A 비 증가에 따라 감소하고 있다. 이는 질산 농도가 증가할수록 NO_3^- 농도가 증가되어, 그리고 O/A 비가 증가할수록 추출률이 증가하여 역추출이 감소한 것이다. 이로부터 U의 선택적 역추출 조건으로는 제2차 폐기물의 발생량을 감소시키기 위하여 O/A 비를 가능한 높혀 즉, U이 76% 정도 역추출되는 0.01 M HNO_3 , O/A=7을 선정하였다.

3.3. 공정흐름도 개발(Flow Sheet Development)

상기의 공추출과 선택적 역추출의 결과를 기초로 하여 방사성 폐액으로부터 Tc, Np 및 U의 선택적 분리를 위한 공정 흐름도를 Fig. 11과 같

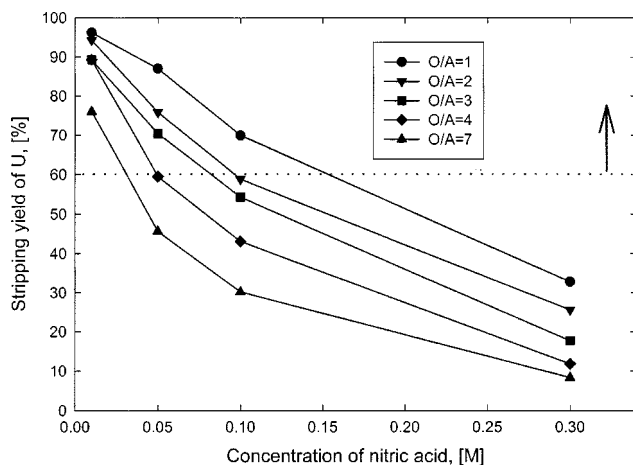


Fig. 10. Stripping yields of U with nitric acid concentration in various O/A ratios.

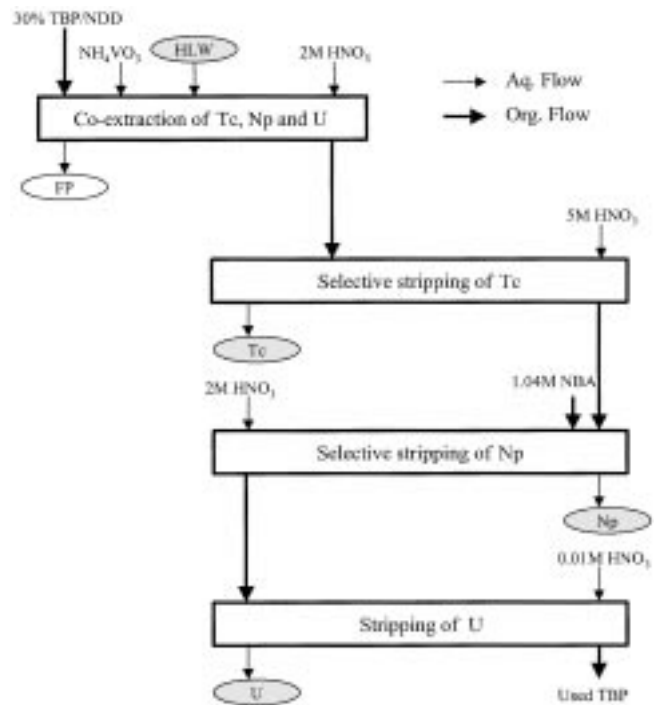


Fig. 11. An advanced flow sheet for selective separation of Tc, Np and U from the radioactive radwaste suggested in this study.

이 제시하였다. 이는 Np 산화제 첨가에 의해 Tc, Np, U 등을 30% TBP, O/A=2에서 산화 공추출시킨 후, 이를 5 M 질산(O/A=4)으로 Tc를, 1.04 M NBA(O/A=1)로 Np를, 0.01 M 질산(O/A=7)으로 U를 각각 선택적으로 역추출하는 것이다. 이의 장점으로는 HLW 함유되어 있는 장수명핵종군 중에서 3가의 금속이온인 Am(Cm) 등을 제외하고는 동일공정 흐름 내에서 이를 모두 함께 처리할 수 있어 공정을 보다 간단하게 구성할 수 있고, 특히 Np를 첫 단계에서 산화 공추출하여 장수명 방사성 핵종의 확산을 방지할 수 있다는 점이다. 그러나 제안된 공정 흐름도에 대한 타당성을 입증하기 위해서는 실제 엔지니어링 관점에서 즉, Mixer-Settler와 같은 연속 추출장치에서의 적용 시험 등 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

(1) 방사성 폐액으로부터 Re, Np, U만을 공추출하기 위해서는 TBP의 농도를 증가시키는 것보다는 O/A 비를 2 정도로 증가시키는 것이 보다 효과적이다. 그리고 NH_4VO_3 즉, V(V)에 의해 다른 원소에는 영향을 주지 않고 Np만을 Np(VI) 로 산화시켜 효과적으로 공추출할 수 있었다.

(2) TBP 의해 Re, Np, U 등이 공추출된 유기상으로부터 NBA에 의해 Np만을 선택적으로 환원 역추출할 수 있다. Np의 선택적 역추출은 Np의 분리에 앞서 반드시 Re를 미리 제거시켜야 하며, 환원 역추출 조건으로는 Np이 67% 역추출되는 NBA=1.04 M 및 O/A=1 정도면 적당하다. 또한 Re의 선택적 역추출은 O/A 비 변화를 통한 Np의 공역추출 감소가 요구되고 있으며, 조건으로는 Re 및 Np이 각각 80%, 6% 정도 역추출되는 5 M 질산 및 O/A=4가 적당하다. 반면에 U의 선택적 역추출 경우는 U의 분리에 앞서 반드시 Re와 Np을 미리 제거시켜야 하며, 0.01 M 질산, O/A=7에서 약 76% 정도 U이 역추출되었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로

로 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. Takayanagi, M., Fujine, S., Muraoka, S., Kubota, M., Adachi, T., Miyoshi, Y., Banba, T., Ohnuki, T. and Sato, T.: Safety Research and Development of Base Technology on Nuclear Fuel Cycle, JAERI-Conf 99-004(1999).
3. ICRP report.: Limits for Intake of Radionuclides by Workers, ICRP Publication, Part I(1978), Part II(1980), Part III(1981).
4. Kondo, Y. and Takitsuka, T.: Technology Assessment of Partitioning Process, JAERI-M 94-067(1994).
5. Fabienne, W.: Oxydo-Reduction du Np dans les melanges phosphate tributylque/ dodecane, CEA-R-5478(1989).
6. 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).
7. Kolarik, Z. and Dressler, P.: *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **7**(4), 625(1989).
8. 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).
9. Benedit, M., Pigford, T. H. and Levi, H. W.: "Nuclear Chemical Engineering," 2nd Edt., McGraw-Hill Book Company (1981).
10. Tanaka, C., Nemoto, S., Tsubota, T. and Hoshino, T.: "Analytical chemistry of Np," PNCT-841-71-35(1971).
11. Lee, E. H., Kim, K. W., Chung, D. Y., Kwon, S. G. and Yoo, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 439(1999).
12. Lee, E. H., Lim, J. K., Kim, K. W., Kwon, S. G., Yoo, J. H. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 897(1999).
13. Morita, Y. and Kubota, M.: Recovery of Neptunium, JAERI-M-84-043(1984).
14. Kondo, Y. and Takitsuka, T.: Technology Assessment of Partitioning Process, JAERI-M 94-067(1994).
15. Apostolidis, C., Glatz, J. P. and Molinet, R.: Recovery of MA from Irradiated SUPERFACT Fuels, Global 1995, Versailles, France, 2, 1027(1995).
16. Pruett, D. J.: The Solvent Extraction of Heptavalent Technetium and Rhenium by Tributyl Phosphate, ORNL/TM-8668(1984).
17. Schulz, W. W., Burger, L. L., Navratil, J. D. and Bender, K. P.: Science and Technology of TBP, CRC Press, Ins., Florida, USA(1990).
18. Uchiyama, G., Hotoku, S., Fujine, S. and Maeda, M.: Separation of Np, Pu and U by using Butyraldehydes as Reductants in Reprocessing, JAERI-M 93-198(1993).
19. Bard, A. J., Parsons, R. and Jordan, J.: "Standard Potentials in Aqueous Solution," Marcell Dekker, Inc. NewYork, USA(1985).