

CMPO 미량 첨가에 따른 30% TBP/dodecane-HNO₃ 계에서의 Tc 추출 증진 및 Tc, Np, U의 선택적 공추출

이일희[†] · 김수호 · 김광욱 · 유재형 · 박현수

한국원자력연구소

(2001년 9월 5일 접수, 2001년 10월 30일 채택)

Enhancement of Tc Extraction and Selective co-extraction of Tc, Np and U by Means of Adding a Small Amount of CMPO in 30% TBP/Dodecane-HNO₃ System

Eil Hee Lee[†], Soo Ho Kim, Kwang Wook Kim, Jae Hyung Yoo and Hyun Soo Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received 5 September 2001; accepted 30 October 2001)

요 약

본 연구는 30% TBP/n-dodecane에 CMPO[n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide]를 소량 첨가하는 방법(30% TBP/xM CMPO)에 의해 방사성 폐액으로부터 Tc의 추출률을 증진시키면서 Tc, Np, U만을 선택적으로 공추출시키는 조건을 찾기 위하여 수행하였다. 30% TBP/xM CMPO에 의한 Tc 추출의 경우 질산농도 0.8 M 이하에서는 H⁺ 이온 농도와 TBP/CMPO의 자유농도 간의 경쟁반응으로, 1 M 이상에서는 TBP/CMPO의 자유농도에만 의존하여 추출된다. 반면에 30% TBP/0.02 M CMPO에 U이 첨가될 경우 유기상 내 함유되어 있는 U과 수용상 내 TcO₄⁻이 착물을 형성하여 추출되는 NO₃⁻ 이온 교환반응에 의해 추출된다. 한편 질산농도 1 M에서 Np의 산화제로는 K₂Cr₂O₇이 효과적이다. 1 M HNO₃ (0.001 M K₂Cr₂O₇ 첨가) 및 30% TBP/0.02 M CMPO에서 Tc, Np, U의 추출률은 각각 66.4%, 85.7%, 94.7%로 Tc의 추출 증진은 물론 Np와 U의 추출 또한 증진시킨다. 이때 Am, Nd, Mo, Fe 등은 각각 10.1%, 11.1%, 11.5%, 5.1%, 2%가 추출되어 Tc, Np, U만을 선택적으로 추출하려는 본 연구 목적을 만족시키고 있다. 연속추출 장치 운전 시 O/A 비는 1 정도에서 조업함이 효율적이다. 그리고 30% TBP/xM CMPO 사용 시 제3상 형성 방지를 위해 Zr의 선 제거가 필요하다.

Abstract – In order to enhance extraction yield of Tc, the extraction of Tc(TcO₄⁻) in a simulated solution by means of adding a small amount of n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide(CMPO) in the 30% tributyl phosphate/ n-dodecane(hereafter described 30% TBP/xM CMPO) was investigated, and effects of nitric acid and CMPO concentration for the selective co-extraction of Tc, Np and U were studied. The extraction of Tc(D_{Tc-TBP/CMPO}) with 30% TBP/xM CMPO was occurred by competing reaction between H⁺ ion concentration in aqueous phase and free TBP and CMPO concentration at less than 0.8 M HNO₃. Above 1 M HNO₃, however, D_{Tc-TBP/CMPO} depended on only the free TBP and CMPO concentration. In the presence of U, the extraction of Tc(D_{Tc-U-TBP/CMPO}) with 30% TBP/0.02 M CMPO occurred by a NO₃⁻ ion exchange mechanism through complex formation of TcO₄⁻ and U in organic phase. K₂Cr₂O₇ was an effective oxidant of Np at 1 M HNO₃. At 1 M HNO₃, 0.001 M K₂Cr₂O₇ and 30% TBP/0.02 M CMPO, extraction yields of Tc, Np and U were 66.4%, 85.7%, 94.7%, respectively, and those of Am, Eu, Nd, Mo and Fe were 10.1%, 11.1%, 11.5%, 5.1%, 2%, respectively. It was found that the system of 30% TBP/xM CMPO was enhanced the extraction yield of Np, U as well as Tc, and the selective co-extraction of Tc, Np and U from the radwaste solution was satisfied. For the continuous operation by using a mixer settler type extractor, O/A=1 was more effective condition. When the 30% TBP/xM CMPO system was used, Zr had to be pre-removed to prevent the formation of 3rd phase.

Key words: Tc, Np, U, TBP, CMPO, Solvent Extraction

1. 서 론

Tc(technetium), Np(neptunium), Am(amerium), Cm(curium) 및 미량의 U(uranium: <2 g/L) 등의 장수명핵종(long lived radionuclide)들이 함유

되어 있는 고준위 폐기물(HLW: high-level radioactive waste)의 방사성 독성(radiological toxicity) 감소, HLW의 부피 감용 및 HLW에 함유되어 있는 유용원소의 재활용, 나아가서는 HLW의 새로운 관리 체계 개발 차원에서 장수명핵종의 분리회수에 관한 연구가 원자력선진국을 중심으로 활발하게 수행되고 있다[1, 2]. 특히 Tc(Tc-99), Np(Np-237)은 반감기가 각각 2.13×10⁵년, 2.14×10⁶년으로[1], 방사성 독성이 크고 다 른 장수명핵종인 Am, Cm보다 지하에서의 핵종이동이 빠르기 때문에

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nehlee@kaeri.re.kr

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

HLW는 통상 2-3 M의 질산매질에 존재하고 있으며, 이때 Tc는 TcO_4^- [Tc(VII)]로 존재하고 있는데 반하여, Np은 IV가, V가 및 VI가로 존재하고 있으며 질산농도 2 M 이하에서는 주로 V가로 3 M 이상에서는 불균등화(disproportionation) 반응에 의거 IV가 및 VI가 등이 공존한다고 발표되고 있다[4, 5]. Np의 산화가 상태 변화에 따른 추출능은 사용하는 추출제에 따라 Np(VI), Np(IV)의 순서가 바뀔 수도 있으나, Np(V)의 경우는 어떠한 추출제를 사용하더라도 추출력이 매우 낮아[4] 산화제나 환원제를 첨가하여 추출성이 높은 Np(VI)나 Np(IV)로 변화시켜야 한다. 한편 U은 거의 모두 UO_2^{2+} [U(VI)]로 존재하고 있으며, Am 및 Cm은 주로 III가로 존재하고 있다. 이와 같이 HLW 내 장수명핵종들은 각각 산화가 상태 및 고유 특성이 서로 상이하여 이를 함께 분리할 수 없고 개별적으로 분리해야 한다. 그러나 이를 개별적으로 분리할 경우 많은 단위 분리 공정이 소요되며 이로 인해 다양한 형태의 2차 폐기물의 발생량을 증가시키고, 이는 방사성폐기물의 처리 비용을 상승시킬 수 있다. 그러므로 최소한의 단위 공정으로 HLW로부터 장수명핵종을 분리시킬 수 있는 공정 개발이 필요하다. 따라서 본 연구팀에서는 일차로 Tc/Np/U만을 공추출(co-extraction)한 후 이를 순차분리시키고, 이차로는 Am/RE(RE: rare earth elements)를 공추출한 후 이를 상호분리하는 개념을 개발하여 수행하여 왔다[6, 7].

상기 Tc, Np, U의 분리법으로는 용매추출법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 등 여러 가지 방법이 제시되고 있으나, 방사선에 대한 안정성이 입증된 TBP(tributyl phosphate)에 의한 용매추출법이 많이 수행되고 있다[8-14]. 그러나 U의 농도가 높은 영역(약 0.1 M 이상)에서 Tc, Np이 U와 함께 상당량이 공추출되고, 나머지는 주잔상(raffinate)에 분배되어 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 경우의 연구는 매우 미미한 실정에 있다. 그리고 TBP에 대한 금속이온의 산화가 상태에 따른 추출능은 $\text{VI} > \text{IV} > \text{V}$ 순으로[9], Np을 산화시키면 Np과 U은 별문제 없이 분리할 수 있으나, Tc의 경우는 2 M HNO_3 , 30% TBP에서 분배계수가 0.37(추출률=27%)로[9] 본질적으로 적어 연속추출 장치(mixer settler 등)의 단(stage)수를 무한히 증가시켜도 99%의 추출이 불가능한 실정이다. 그러므로 본 연구는 HLW로부터 Tc의 추출률을 증진시키면서 Tc, Np 및 U만을 선택적으로 추출하고 기타 원소 특히 Am은 수용상에 잔존시킬 수 있는 분리법 개발을 목적으로 수행하였다.

Tc의 분리증진을 위한 지금까지의 연구는 우선 Zr, Ce, U 등을 첨가하여 Tc과의 착물(complex) 형성을 증진시키는 방법[12-15]과 추출제 자체를 CMPO[n-octyl(phenyl)-N, N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide]나 amine 계열의 추출제로 변경하는 방법이 수행되고 있다. 전자의 경우는 HLW 내 염(특히 Zr, Ce 등)의 증가를 야기시켜 공존하는 다른 원소의 추출 거동에 나쁜 영향을 미칠 수 있고 취급용액의 산도를 높이거나 매우 낮은 산도에서 취급해야 한다는 문제점을 갖고 있다. 반면에 후자의 CMPO[16, 17] 경우는 Tc은 물론 3가 금속이온인 Am, Cm, RE 및 Zr, Mo 등의 추출을 함께 증진시켜 Tc의 추출 선택성을 저하시키고 있다. 그리고 amine 추출제[18-20]의 경우는 Tc의 추출률은 항상

되나 질산매질에서 U(VI), Np(VI)의 추출률이 저조하여 매질을 황산으로 변경시키거나 Np(IV), U(IV)로 환원시키든지 또는 공존 음이온(매질에 따라 NO_3^- , Cl^- , HSO_4^- 등)의 농도를 증가시켜야 하는 등의 문제점을 갖고 있다. 그러므로 본 연구의 목적을 만족시키는 분리법으로는 상기의 어떤 한 가지 방법으로는 불가능하며, 이를 조합하여 수행되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 30% vol. TBP/n-dodecane(이후 30% TBP로 기술)의 장점인 Np(VI), U(VI)의 추출률을 그대로 유지하면서 Tc의 추출률을 증진시키기 위하여 30% TBP에 CMPO를 소량 첨가하는(이후 30% TBP/xM CMPO로 기술) 방식을 선정하여 수행하였다. 우선 단일 성분계 용액을 대상으로 하여 30% TBP 및 30% TBP/xM CMPO에 의한 Tc의 추출 거동을 분석하고, 동시에 기타 원소의 공추출 거동을 파악하여 Tc의 추출 증진 최적 조건을 규명하였다. 또한 최적 조건하에서 조업 변수인 O/A 비 변화에 대한 영향과 U, Zr 등이 각각 첨가되었을 경우 이들 공존 원소들이 Tc의 추출에 미치는 영향 등을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 모의용액 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 Tc에 다른 장수명핵종인 Np, U 및 Am과 RE의 대표원소로 Eu, Nd(neodymium) 그리고 용매추출 전 공정에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 Zr(zirconium), Mo(molybdenum) 및 Fe(iron) 등을 각각 선정하여 구성하였다. 용액 제조 시 사용된 모든 시약(Mo를 제외하고는 모두 질산염 형태) 및 Np의 산화제로 이용한 NH_4VO_3 과 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 는 모두 특급 시약으로 기타의 정제 과정 없이 직접 사용하였다. 이때 U(Merk)과 Mo(Junsei)를 제외하고는 모두 Aldrich 제품이다. Tc 및 Np은 영국의 AEA Technology에서, Am 및 Eu은 미국의 IPL(Isotope Product Lab.)에서 2 M 질산에 용해되어 있는 Np-237, Tc-99, Am-241 및 Eu-152의 방사성 동위원소를 각각 구입하여 사용하였다. 모의용액 내 각 원소의 농도는 실제 HLW의 농도를 고려하여 Table 1과 같이 구성하였다.

2-2. 추출용매 제조

본 연구의 기본 추출제인 TBP(Junsei, 순도 99.5%)와 CMPO(Aldrich, 순도 97%)는 각각 $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{TBP} \rightleftharpoons \text{HNO}_3\text{TBP}$ 와 $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{CMPO} \rightleftharpoons \text{HNO}_3\text{CMPO}$ 로 질산을 상당량 추출하는 것으로 알려져 있다[9, 21]. 여기서 밑줄은 유기상을 의미한다. 그러므로 이를 직접 사용하는 경우 추출 반응이 진행되는 동안 수용상 내 질산 농도가 상당량 변화하게 되며, 이를 최소화하기 위해서는 추출시험 전에 유기상을 질산과 선편형(preequilibration)시켜야 한다. 따라서 추출용매는 30% TBP 및 30% TBP/xM CMPO를 희석제인 n-dodecane과 혼합하여 추출조건에 맞는 질산용액과 평형상태가 되도록 진탕한 후, 상분리가 이루어지면 유기상만을 분리하여 여과지(phase separator, Whatman, IPS)로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다.

2-3. 실험방법

모든 실험은 회분식으로 상온에서 수행하였다. 방법으로는 20 ml 용량의 vial에 미리 제조한 모의용액과 선편형시킨 30% TBP나 30% TBP/xM CMPO를 실험조건에 맞추어 각각 일정량을 취한 후, 온도 및 시간 조절기가 부착된 진탕기(dry air bath shaker, 국제과학, model: 36-sin-100)을 이용 1시간 진탕하여 완전히 평형이 이루어지도록 한다. 그런 다음 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 수행하였다. 이때 유기상에 있는 금속이온의 농도는 물질수지식에 의해 계산하였다.

Table 1. Chemical compositions of the simulated HLW

| Compound | Concentration | Compound | Concentration |
|---|----------------------|--|---------------|
| Tc Tc-99 | 5×10^{-6} M | Nd Nd(NO_3) ₃ 9H ₂ O | 0.043 M |
| Np Np-237 | Tracer | Zr ZrO(NO_3) ₂ 2H ₂ O | 0.066 M |
| U UO ₂ (NO ₃) ₂ 6H ₂ O | 0.008 M | Mo (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O | 0.069 M |
| Am Am-241 | Tracer | Fe Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O | 0.038 M |
| Eu Eu-152 | Tracer | | |

2-4. 분석

수용상의 U, Zr, Mo, Nd 및 Fe 농도는 ICP(inductively coupled plasma spectro photometer, Model: ISA Jobinyvon JY 38 Plus)에 의해, 방사성 동위 원소인 Np-237, Am-241, Eu-152는 MCA(multichannel analyzer, Model: OXFORD TENNELEC TC702, HP-Ge detector)를 이용하여, Tc-99는 LSC(liquid scintillation analyzer, Packard, Model: 2500TR/AB)를 이용하여 각각 분석하였다. 그리고 수용상 내 질산농도의 분석은 0.1 N NaOH를 표준용액으로 이용하여 자동 적정기(model: Metrohm 716 DMS Titrimo)로 각각의 수소이온(H^+) 농도를 분석하여 측정하였다. 한편 추출률(extraction yield)은 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 금속 원소의 농도를 분석하여 다음 식에 의해 계산하였다.

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

여기서 R: O/A 비(유기상 부피/수용상 부피)

D: 분배계수(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

3-1. Tc 추출

Fig. 1은 30% TBP 및 30% TBP/xM CMPO에서 수용상 내 질산농도 변화에 따른 Tc의 추출 분배계수(D_{Tc-TBP} , $D_{Tc-TBP/CMPO}$)이다. 30% TBP 및 30% TBP/xM CMPO 모두 질산농도 0.8 M 이하에서는 질산농도 증가에 따라 추출률이 증가하다가 1 M 이상에서는 급격히 감소하고 있다. 이와 같이 추출 형태가 비슷한 것은 TBP와 CMPO가 모두 중성 추출제인 데 기인하는 것 같으며, 30% TBP에 의한 Tc 추출 시 수용상 내 질산농도 0.5-0.8 M에서 추출률이 최대치에 도달하였다가 이후에는 급격히 감소한다는 Fig. 1의 Pruetz 결과[8]나 Jassim의 결과[14]와 유사한 경향이다. 그리고 CMPO 첨가 경우 TBP 단독 보다 높은 추출률을 보이고 있는데 이는 CMPO에 의한 Tc의 추출이 고려되어 나타나는 현상인 것 같다. 또한 Fig. 1에는 표현되지 않았으나 질산이 없는 상태(순수)에서 30% TBP 및 30% TBP/0.05 M CMPO에 의한 각각의 D_{Tc} 가 모두 0.01 이하(추출률: <0.9%)로 거의 추출되지 않았다. 따라서 TBP/(CMPO)- HNO_3 계에서의 Tc 추출은 TBP/(CMPO)와는 직접적으로 결합하지 못하고, 지금까지 보고된 $HTcO_4$ 형태로 다음과 같은 반응식에 의거 추출되는 것으로 생각된다[11-17].

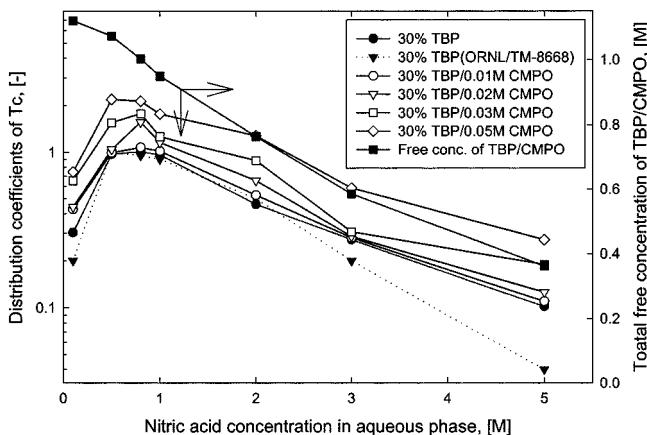


Fig. 1. Distribution coefficients of Tc with concentration of nitric acid at 30% TBP/xM CMPO/dodecane system.



여기서 밑줄은 유기상을 의미한다. K_{TBP} , K_{CMPO} 는 각각 평형상수이며, TBP_f 와 $CMPO_f$ 는 각각 추출반응에 참여하지 않은 자유농도(free concentration)로서 $[TBP]_f = [TBP]_i - [HNO_3] - 3[TcO_4^-]$, $[CMPO]_f = [CMPO]_i - [HNO_3] - 2[TcO_4^-]$ 에 의해 계산된다. 그리고 $[TBP]_i$, $[CMPO]_i$ 는 각각 TBP 및 CMPO의 초기 농도이다. $HTcO_4$ 는 수용상에서 다음과 같이 해리(dissociation)되며



K_d 는 해리상수이다. 이때 Tc의 추출 분배계수는 다음과 같이 표현된다.

$$D_{Tc-TBP} = [HTcO_4 \cdot 3TBP_f] / ([HTcO_4] + [TcO_4^-]) \quad (4)$$

$$D_{Tc-CMPO} = [HTcO_4 \cdot 2CMPO_f] / ([HTcO_4] + [TcO_4^-]) \quad (5)$$

식 (1)-(5)로부터 각각의 Tc의 분배계수는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$D_{Tc-TBP} = K_{TBP} [H^+] [TBP]_f^3 / (1 + [H^+]/K_d) \quad (6)$$

$$D_{Tc-CMPO} = K_{CMPO} [H^+] [CMPO]_f^2 / (1 + [H^+]/K_d) \quad (7)$$

$HTcO_4$ 의 해리상수 K_d 는 0.5-0.9[22]로 보고되고 있으며, 식 (6), (7)을 재정리하면 각각 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$[H^+]/K_d < 1 \text{의 경우: } D_{Tc-TBP} \approx K_{TBP} [H^+] [TBP]_f^3 \quad (8)$$

$$D_{Tc-CMPO} \approx K_{CMPO} [H^+] [CMPO]_f^2$$

식 (8), (9)로부터 TBP/CMPO에 의한 Tc의 추출은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[H^+]/K_d < 1 \text{의 경우: } D_{Tc-TBP/CMPO} \approx [H^+] (K_{TBP} [TBP]_f^3 + K_{CMPO} [CMPO]_f^2) \quad (10)$$

$$[H^+]/K_d > 1 \text{의 경우: } D_{Tc-TBP/CMPO} \approx K_{TBP} [TBP]_f^3 + K_{CMPO} [CMPO]_f^2 \quad (11)$$

상기 식 (10), (11)로부터 저산도 영역에서는 수용상 내 $[H^+]$ 와 추출제(TBP, CMPO)의 자유농도 간의 함수로 질산 농도 증가에 따라 Tc의 추출이 증가한다. 반면에 고산도 영역에서는 각 추출제의 자유 농도만의 함수로 산도가 높아짐에 따라 추출되는 질산의 양이 상대적으로 증가하고 이에 따라 Tc의 추출에 사용되어야 할 추출제의 자유농도(30% TBP/0.02 M CMPO의 경우)가 Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 급격히 감소하여 추출이 감소되는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 30% TBP 및 CMPO 단독에 의한 Tc의 추출 분배계수(D_{Tc-TBP} , $D_{Tc-CMPO}$)이다. TBP의 경우 질산농도 0.8 M 이하에서는 $[H^+][TBP]_f^3$ 로, 0.8 M 이상에서는 $[TBP]_f^3$ 의 함수로 표시하였으며, CMPO의 경우 0.8 M 이하에서는 $[H^+][CMPO]_f^2$ 로, 0.8 M 이상에서는 $[CMPO]_f^2$ 의 함수로 나타내었다. 30% TBP 및 CMPO에 대한 각각의 기울기는 0.93, 0.89로 거의 1승에 비례하여 식 (8), (9)를 만족시키고 있으며, 이들의 절편으로부터 각각 $K_{TBP}=1.35$, $K_{CMPO}=469.9$ 를 얻었다. 이로부터 Tc의 추출을 증진시키기 위해서는 TBP보다는 CMPO의 농도를 증가시켜 주는 것이 보다 효율적임을 알 수 있다. 그리고 Fig. 2의 CMPO 단독의 경우 30% TBP/xM CMPO에서 30% TBP의 분배계수를 뺀 값으로 수행하였다. 이는 CMPO/dodecane에 의한 Tc 추출 시 수용상과 유기상의 경계면에서 제3상이 형성되었기 때문으로 CMPO의 회색제로 dodecane을 사용할 때 TBP나 alcohol 등과 같은 상보조제를 첨가하여야 한다는 것과 일치

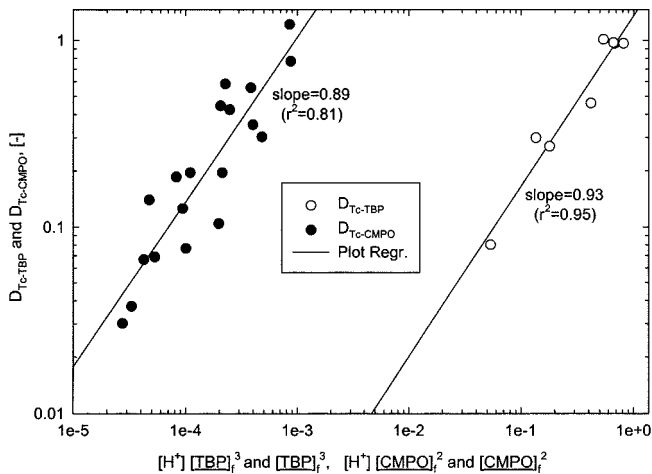


Fig. 2. D_{Tc-TBP} as a function of $[H^+][TBP]_f^3$ and $[TBP]_f^3$, and $D_{Tc-CMPO}$ as a function of $[H^+][CMPO]_f^2$ and $[CMPO]_f^2$.

되는 결과[23]이다. 그러므로 희석제를 변경해야 하는데 희석제에 따라 금속이온의 분배계수 값이 크게 변하는 것으로 보고되고 있고[21] 본 연구 또한 방사선에 대한 안정성이 입증된 TBP/dodecane 계를 중심으로 하여 Tc의 희수 증진을 위한 새로운 분리법 개발을 목적으로 하여 CMPO 단독의 경우 직접 실험을 수행하지 않았다.

Fig. 3은 질산농도 0.8 M 이하에서는 식 (10)에 의해, 0.8 M 이상에서는 식 (11)에 의해 계산된 30% TBP/xM CMPO에 의한 Tc의 추출 분배계수($D_{Tc-TBP/CMPO}$) 값과 실험 값의 비교로서 대체적으로 만족시키고 있음을 알 수 있으며, 이로부터 30% TBP/xM CMPO에 의한 Tc의 추출은 TBP에 의한 추출에 CMPO에 의한 추출이 고려되어 있음을 확인할 수 있다. 이외에도 질산농도를 5 M 이상으로 높여주면 TBP/CMPO에 의해 추출된 Tc를 효과적으로 역추출할 수 있음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 30% TBP에 소량의 CMPO를 첨가하는 방식에 의해 Tc의 추출을 증진시킬 수 있었으며, Tc의 추출을 향상시키기 위해서는 CMPO의 농도를 증가시키거나 질산농도 0.5-1 M에서 추출하는 것이 효과적임을 알 수 있다. 그러나 CMPO의 농도 증가는 공존하는 기타 원소의 추출에 영향을 미치므로, 질산농도 0.8 M 이하에서는 U, Np의 추출 감소를 야기시키므로[24] 이를 고려하여 CMPO 첨가량 및 질산농도가 결정되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 질산농도 1 M을 최적 조건으로 선정하였다.

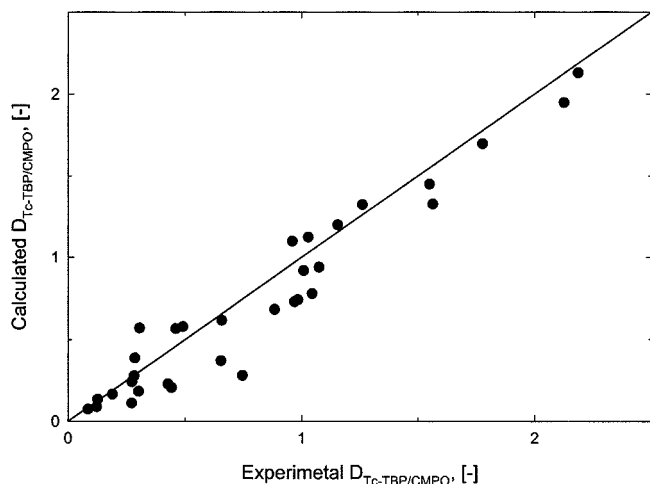


Fig. 3. Comparison of calculated $D_{Tc-TBP/CMPO}$ with experimental $D_{Tc-TBP/CMPO}$.

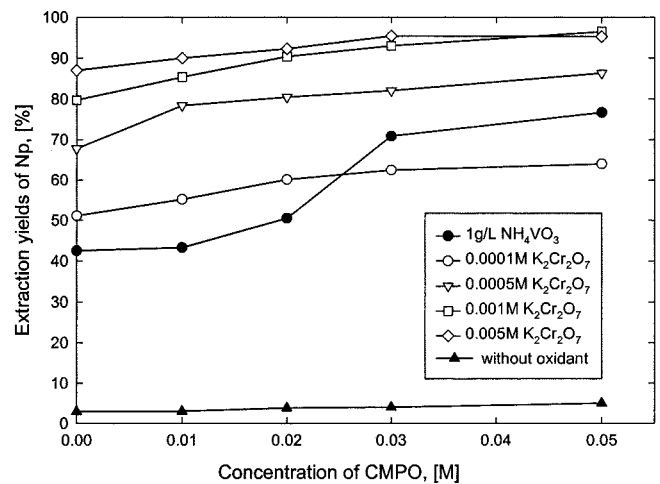


Fig. 4. Extraction yields of Np in different oxidations with concentration of CMPO at 1 M HNO_3 and 30% TBP/xM CMPO/dodecane system.

3-2. Np 추출

Fig. 4는 질산농도 1 M에서 Np의 산화제 종류 및 첨가 유무와 30% TBP에 첨가된 CMPO 농도 변화에 따른 Np의 추출률이다. 산화제 종류로는 $K_2Cr_2O_7$ 의 경우 표준환원전위(standard reduction potential)가 1.33 V (SHE)로 NH_4VO_3 의 1.0 V(SHE)보다 커[25] Np(V)을 보다 많이 신속하게 Np(VI)로 산화시켜 Np의 추출률을 증가시키고 있고, $K_2Cr_2O_7$ 농도가 증가할수록 Np의 추출률이 증가하는 일반적인 경향을 보이고 있다. 이때 Np(VI)/Np(V)의 표준환원 전위는 1.14 V(SHE)이다[25]. 특이점으로 30% TBP 단독으로 수행한 전 연구[7]에서는 질산농도 2 M에서 NH_4VO_3 를 사용하여 Np(V)을 효과적으로 Np(VI)로 산화시켜 75% 정도 추출하였으나, 본 연구의 경우 43% 정도밖에 추출하지 못했다. 이는 본 연구가 질산농도를 1 M로 감소시킨 것이 주 원인으로 NH_4VO_3 에 의한 Np의 산화율이 $[H^+]^2$ 에 비례한데 기인하고 있다[26].

한편 산화제가 첨가되지 않은 경우 추출이 거의 되지 않고 있다. 이는 질산농도 1 M에서 Np(VI)/Np(V)의 비는 0.04 이하로 Np(V)이 96% 이상 존재한다는 Tanaka의 결과[27]와 일치하는 경향이며, Np(V)의 경우 추출력이 매우 낮아 산화제나 환원제를 첨가하여 추출성이 높은 Np(VI)나 Np(IV)로 변화시켜야 함을 알 수 있다. 그리고 산화된 Np(VI)의 추출률은 TBP에 첨가된 CMPO의 농도가 증가함에 따라 증가하며 산화제로 0.001 M $K_2Cr_2O_7$ 이 함유된 경우 30% TBP에서 약 80% 정도가 추출된 데 반하여 0.02 M CMPO가 첨가($[CMPO]/[TBP]$ 의 몰농도 비=0.018)가 될 때는 90.4%($D_{Np}=9.42$)가 추출되었다. 그러므로 본 연구계(30% TBP/xM CMPO)에 의한 추출 시 Tc는 물론 Np의 추출률 또한 증진시킬 수 있음을 알 수 있다.

3-3. U 및 기타 핵종 추출

Fig. 5는 질산농도 1 M에서 30% TBP에 첨가된 CMPO 농도 변화 따른 U, Am, Eu, Nd, Mo 및 Fe의 추출률이다. U의 경우 0.02 M의 CMPO만을 첨가시켜도 93%가 추출되어 30% TBP/xM CMPO 사용 시 Tc, Np과 U의 추출률을 동시에 증진시킬 수 있음을 알 수 있다. Am, Eu, Nd, Mo의 경우 또한 첨가되는 CMPO의 농도 증가에 따라 증가되고 있으며 0.05 M의 CMPO의 첨가 시 각각 44.2%, 34.5%, 25.9%, 31.1%가 추출되어 Tc, Np과 U에 대한 추출 선택성을 저하시키고 있다. 그러므로 Tc, Np 및 U만을 선택적으로 추출하고 기타 원소(특히 Am)는 수용상으로 떨어뜨리려는 연구 목적을 만족시키기 위해서는 CMPO를 0.02 M 이하로 첨가해야 함을 알 수 있다. 그리고 Fe의 경우는 질산농도 1 M, 0.25 M의 CMPO에서도 분배계수가 0.049(4.7%)로 보고되고[21] 있어 거의 추출

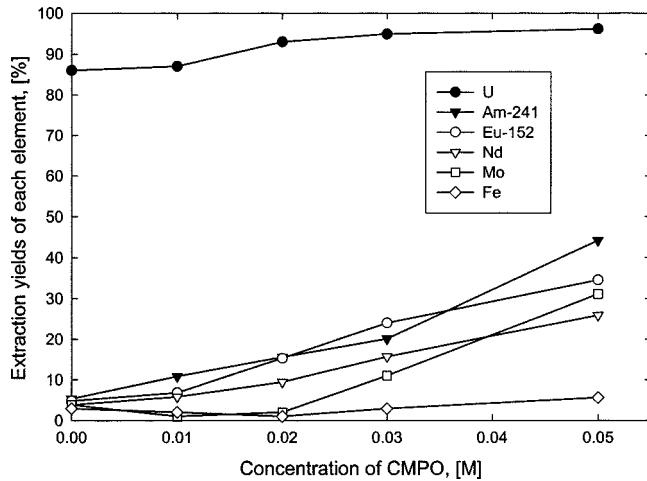


Fig. 5. Extraction yields of U, Am, Eu, Nd, Mo and Fe with concentration of CMPO at 1 M HNO₃ and 30% TBP/xM CMPO/dodecane system.

이 되지 않음은 당연한 결과이다. 한편 Zr의 경우는 수용상과 유기상의 경계면에서 제3상이 형성되어 이에 대한 연구는 수행하지 못했다. Table 2는 질산농도 1 M, 30% TBP/xM CMPO 계에서 Zr 농도 변화에 따르는 제3상 형성 유무를 목측으로 관찰한 결과이다. 여기서 음영이 들어 있는 부분은 제3상이 형성되는 영역이다. 이 결과로부터 30% TBP/0.02 M CMPO의 추출제를 사용 하기 위해서는 HLW에 함유되어 있는 Zr(0.066 M)의 90% 이상 미리 제거시켜야 한다. 이는 TRUEX(Trans Uranium Extraction)에 의한[23] Am, Cm 등의 장수명핵종 분리 시(통상 0.2 M CMPO 사용) 옥살산에 의해 Zr을 완전히 미리 제거하여 유기상 내 Zr의 농도가 10⁻⁹ M 이하가 되는 조건에서 조업하는 것과 일치하는 경향이다.

Fig. 6은 CMPO 단독의 경우 질산농도 1 M에서 CMPO 농도 변화에 따른 Tc, Np, U, Am 및 Eu의 추출 분배계수(D_{M-CMPO})이다. CMPO 단독에 의한 DM은 Tc의 경우와 같이 30% TBP/xM CMPO에서 30% TBP의 분배계수를 뺀 값으로 수행하였다. Tc의 경우 기울기가 1.75, 산화 6가의 U과 Np(0.001 M K₂Cr₂O₇ 첨가)의 경우 2.14와 1.64, 산화 3가의 Am과 Eu의 경우 2.77과 2.27을 각각 얻었다. 이는 CMPO(희석제: decalin, tetra chloroethylene 등)에 의한 Tc의 추출은 식 (2)에 의해, U과 Np은 식 (12)에 의해, Am과 Eu은 식 (13)에 의해 추출된다는 지금까지 발표된 문헌[16, 17, 21, 28]과 유사한 결과이다. 이로부터 30% TBP/xM CMPO에 의한 금속이온의 추출은 TBP에 의한 추출에 CMPO에 의한 추출이 고려되어 나타나는 것임을 재확인할 수 있다.

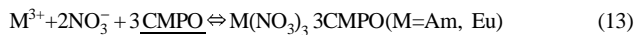
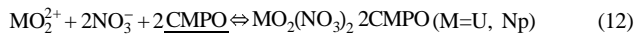


Fig. 7은 질산농도 1 M, 30% TBP/0.02 M CMPO(Np의 산화제로 0.001 M의 K₂Cr₂O₇ 함유)에서 O/A 비 변화에 따른 각 원소의 추출률이다. O/A 비 증가에 따라 추출률이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있다. 이는 O/A 비 증가에 따라 유기상 내 추출제의 자유 농도가 증가된 데 기인한 것으로, 동일 상비에서 추출제의 농도를 증가시켜 주는 것과 같은

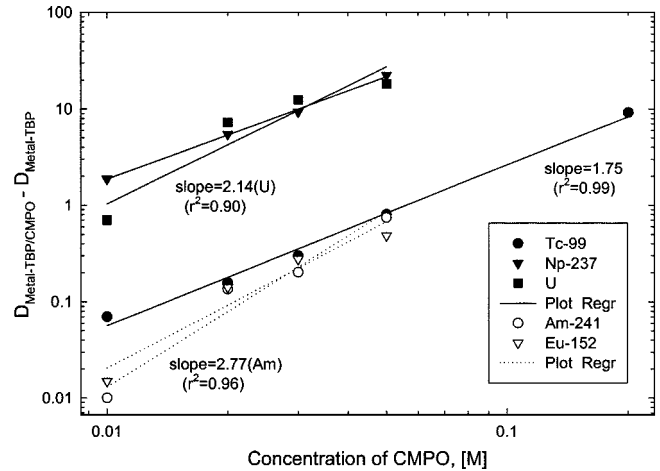


Fig. 6. Distribution coefficients of Tc, Np, U, Am and Eu with concentration of CMPO at 1 M HNO₃ and xM CMPO/dodecane system.

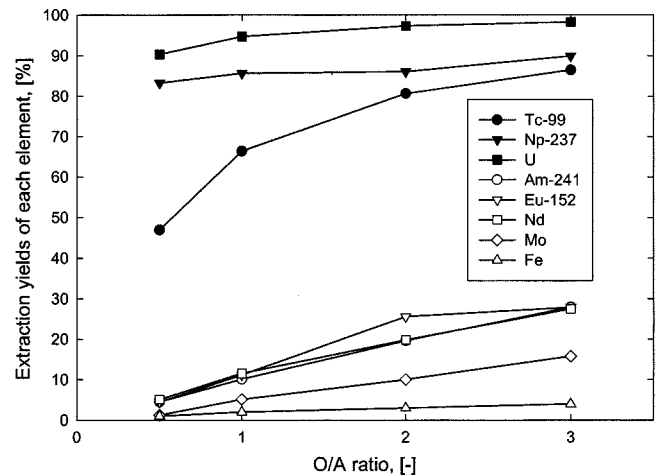


Fig. 7. Extraction yields of several elements with O/A ratio at 1 M HNO₃ and 30% TBP/0.02M CMPO/dodecane system.

효과를 나타낸다. O/A=1 이상의 경우 Am, Eu, Nd 등의 추출률이 증가되므로 Tc, Np 및 U만을 선택적으로 추출하기 위한 본 연구 목적을 만족시키기 위해서는 O/A 비 1 이하에서 조업하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 그리고 동일 조건(30% TBP/0.02 M CMPO/1 M HNO₃, O/A=1)에서 산화제가 첨가되지 않은 Fig. 5의 값과 비교하여보면 Np을 제외한 모든 원소의 경우 산화제 첨가 시 다소 감소하나, 감소의 폭이 실험오차 범위에 있어 산화제 첨가 유무에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이는 Np을 제외한 모든 원소의 표준환원전위가 K₂Cr₂O₇의 1.33 V (SHE) 보다 매우 작은데 기인한다[25].

3-4. U의 첨가 영향

Tc의 추출에 영향을 미치는 원소로는 U(VI), Zr(IV), Ce(IV) 등으로 Tc과 착물을 형성하여 Tc의 추출을 향상시키는 것으로 보고되고 있다[12-15].

Table 2. Formation conditions of 3rd phase in the interface at 25 °C

| CMPO, [M] | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.05 |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Zr, [M] | 6×10 ⁻⁵ | 6×10 ⁻⁵ | 6×10 ⁻⁵ | 6×10 ⁻⁵ | 6×10 ⁻⁵ |
| | 6×10 ⁻⁴ | 6×10 ⁻⁴ | 6×10 ⁻⁴ | 6×10 ⁻⁴ | 6×10 ⁻⁴ |
| | 6×10 ⁻³ | 6×10 ⁻³ | 6×10 ⁻³ | 6×10 ⁻³ | 6×10 ⁻³ |
| | 6×10 ⁻² | 6×10 ⁻² | 6×10 ⁻² | 6×10 ⁻² | 6×10 ⁻² |

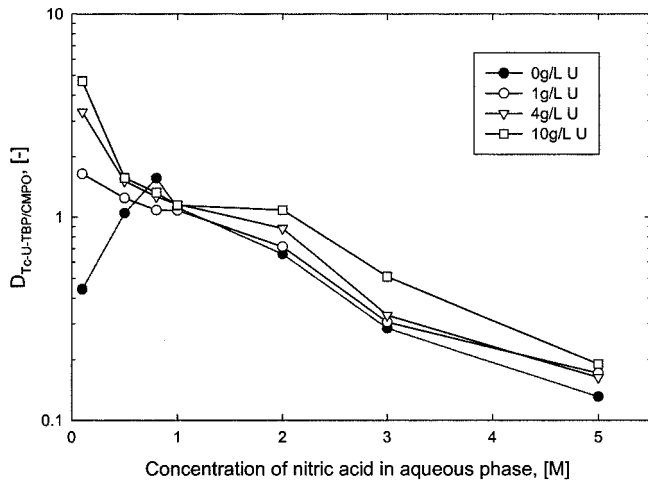
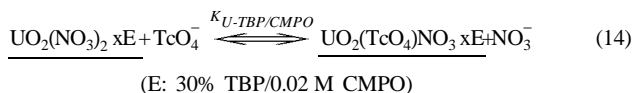


Fig. 8. Distribution coefficients of Tc in different concentration of U with concentration of nitric acid at 30% TBP/0.02 M CMPO/dodecane system.

Fig. 8은 30% TBP/0.02 M CMPO에서 수용상 내 질산 농도 및 U의 첨가량 변화에 따른 Tc의 추출 분배계수($D_{Tc-U-TBP/CMPO}$)이다. U이 첨가되지 않은 경우 질산농도 0.8 M을 변곡점으로 하여 질산농도 증가에 따라 증가하다가 급격히 감소하는 데 반하여, U이 첨가되는 경우는 질산농도 증가에 따라 일률적으로 감소하고 있다. 이는 U의 첨가 여부에 따라 추출 거동이 변화됨을 의미하며, 질산농도 0.5 M 이하에서는 특히 0.1 M의 경우 10 g/L의 U이 첨가될 시 U이 첨가되지 않은 경우보다 분배계수가 10배 이상 증가하여 Tc의 추출 증진이 기대되나 질산농도의 감소는 Np, U의 추출을 감소시켜 본 연구 목적을 만족시키지 못한다. 한편 질산농도 0.8 M 이상에서는 U의 첨가량의 증가에 따라 증가하고 있으나 증가의 폭이 미미하여 실제 HLW(질산농도 2-3 M)를 적용할 시 U의 영향은 없을 것으로 판단된다. 이는 본 연구계 보다 TBP 및 CMPO의 농도가 모두 높은 1.4 M TBP/0.2 M CMPO/dodecane 계에서 수행한 Takeuchi의 결과[17]인 질산농도 0.5 M 이상에서는 U 첨가에 의한 Tc의 추출증진 효과는 무시할 만하다고 한 것과 유사한 결과이다. 그리고 Zr의 첨가 영향은 앞에서 언급한 것과 같이 제3상이 형성되어 수행하지 못했다.

Fig. 9는 질산농도 1 M(2 g/L U 함유) 및 30% TBP/0.02 M CMPO에서 수용상 내 NO_3^- 농도 변화에 따른 Tc의 추출 분배계수이다. NO_3^- 농도는 TBP 및 CMPO에 거의 추출이 되는 않는 $NaNO_3$ 을 첨가하여 조정하였다. NO_3^- 농도 증가에 따라 감소하고 있으며 기울기는 -0.95로 약 1승에 반비례하고 있다. 이상의 Fig. 8 및 9의 결과로부터 Tc과 U이 공존하고 있는 용액으로부터 30% TBP/0.02 M CMPO에 의한 Tc의 추출은 다음과 같은 음이온 교환 반응에 의해 추출되는 것으로 판단된다.



여기서 $K_{U-TBP/CMPO}$ 는 평형상수이며 Tc의 추출 분배계수는 다음과 같이 표현된다.

$$D_{Tc-U-TBP/CMPO} = K_{U-TBP/CMPO} \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot xE]}{[NO_3^-]} \quad (15)$$

Fig. 10은 Fig. 8의 결과를 $[UO_2(NO_3)_2 \cdot xE]/[NO_3^-]$ 의 함수로 표현한 것으로 기울기가 0.81로 1.0에는 다소 못 미치나 식 (15)를 대체적으로 만족시키고 있으며, 이때 절편으로부터 얻어진 $K_{U-TBP/CMPO}$ 값은 20.6이었다.

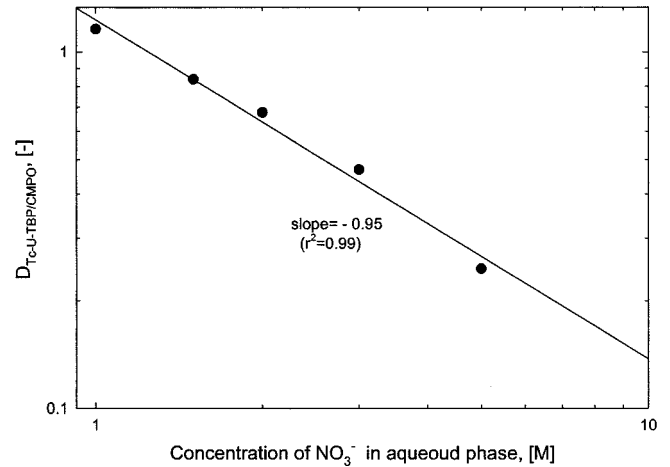


Fig. 9. Distribution coefficients of Tc with concentration of NO_3^- at 1 M HNO_3 (containing 2 g/L U) and 30% TBP/0.02 M CMPO/dodecane system.

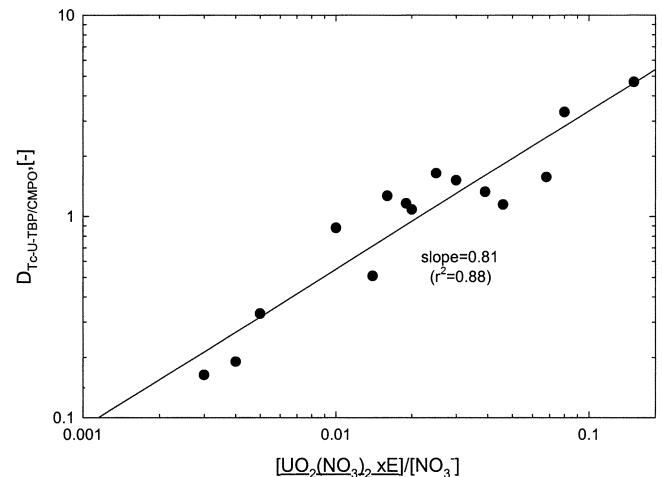


Fig. 10. $D_{Tc-U-TBP/CMPO}$ as a function of $[UO_2(NO_3)_2 \cdot xE]/[NO_3^-]$.

4. 결 론

(1) 30% TBP/dodecane에 소량의 CMPO를 첨가하는 방식에 의해 Tc의 추출을 증진시킬 수 있으며, Tc의 추출을 향상시키기 위해서는 TBP 농도 증가나 U의 첨가 농도 증가 보다는 CMPO의 농도를 증가시키는 것이 효과적이다.

(2) 30% TBP/xM CMPO에 의한 Tc 추출의 경우 질산농도 0.8 M 이하에서는 수소이온과 추출제의 자유농도 간의 경쟁 반응으로, 1 M 이상에서는 추출제의 자유농도에만 의존하여 추출된다. 반면에 30% TBP/0.02 M CMPO에 U이 첨가될 경우 유기상 내 함유되어 있는 U과 수용상 내 TcO_4^- 이 착물을 형성하여 추출되는 NO_3^- 이온 교환반응에 의해 추출된다.

(3) 질산농도 1 M에서 Np의 산화제로는 $K_2Cr_2O_7$ 이 효과적이며, 1 M HNO_3 (0.001 M $K_2Cr_2O_7$ 첨가) 및 30% TBP/0.02 M CMPO에서 Tc, Np, U의 추출률은 각각 66.4%, 85.7%, 94.7%로 Tc의 추출 증진은 물론 Np과 U의 추출 또한 증진시킨다. 이때 Am, Nd, Mo, Fe 등은 각각 10.1%, 11.1%, 11.5%, 5.1%, 2%가 추출되어 Tc, Np, U만을 선택적으로 추출하려는 본 연구 목적을 만족시키고 있다. 연속추출 장치 운전 시 O/A 비는 1 정도에서 조업함이 효율적이다. 그리고 30% TBP/xM CMPO 사용 시 제3상 형성 방지를 위해 Zr의 선 제거가 필요하다.

감 사

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

참고문헌

1. Takayanagi, M., Fujine, S., Muraoka, S., Kubota, M., Adachi, T., Miyoshi, Y., Banba, T., Ohnuki, T., Maeda, A. and Sato, T.: "Safety Research and Development of Base Technology on Nuclear Fuel Cycle," JAERI-Conf 99-004(1999).
2. Madic, C., Huson, M. J., Liljenzin, J. O., Glatz, J. P., Nannicini, R., Kolarik, Z. and Odoj, R.: "New Partitioning Techniques for Minor Actinide," EUR-19149(2000).
3. ICRP Report, "Limits for Intake of Radionuclides by Workers," ICRP Pub., Part I(1978), Part II(1980), Part III(1981).
4. Morita, Y. and Kubota, M.: "Recovery of Np," JAERI-M-84-043, (1984).
5. Fabienne, W.: "Oxydo-reduction du Np dans les melanges phosphate tributyl lique/dodecane," CEA-R-5478(1989).
6. Lee, E. H., Kim, S. H., Kim, K. W., Lim, J. G. and Yoo, J. H.: *HWA-HAK KONGHAK*, **39**, 36(2001).
7. Lee, E. H., Kim, S. H., Kim, K. W., Kwon, S. G. and Yoo, J. H.: *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **11**, 729(2000).
8. Pruett, D. J.: "The Solvent Extraction of Heptavalent Tc and Re by Tributyl Phosphate," ORNL/TM-8668(1984).
9. Schultz, W. W., Burger, L. L., Navratil, J. D. and Bender, K. P.: "Science and Technology of TBP," CRS Press, Florida, USA(1990).
10. Uchiyama, G., Fujine, S., Hotoku, S. and Maeda, M.: *Nucl. Tech.*, **102**, 341(1993).
11. Kolarik, Z. and Dressler, P.: *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **7**(4), 625(1989).
12. Jassim, T. N., Persson, G. and Liljenzin, J. D.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**(7), 1079(1984).
13. Akopov, G. A., Krinitsyn, A. P. and Tsarenko, A. F.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **140**(2), 349(1990).
14. Jassim, T. N., Liljenzin, J. D., Lundqvist, R. and Persson, G.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**(3), 405(1984).
15. Macasek, F.: *Radiochem. Radioanal. Letters*, **22**(3), 175(1975).
16. Takeuchi, M., Tanaka, S. and Yamawaki, M.: *Radiochim. Acta*, **63**, 97(1993).
17. Takeuchi, M., Tanaka, S. and Yamawaki, M.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **13**(1), 43(1995).
18. Rohal, K. M., Van Seggen, D. M. and Clark, J. F.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **14**(3), 401(1996).
19. Khopkar, P. K. and Mathur, J. N.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1035(1981).
20. Landgren, A. and Liljenzin, J. O.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**(6), 1387(1999).
21. Horwitz, E. P., Martin, K. A., Diamond, H. and Kaplan, L.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **4**(3), 449(1986).
22. Nakashima, T. and Lieser, K. H.: *Radiochim. Acta*, **38**, 203(1985).
23. Vandegrift, G. F., Leonard, R. A., Steindler, M. J., Horwitz, E. P., Basile, L. J., Diamond, H., Lalina, D. J. and Kaplan, L.: "Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solution by the TRUEX Solvent Extraction Process," ANL-84-45(1986).
24. Mincher, B. J.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **7**(4), 645(1989).
25. Bard, A. J., Parsons, R. and Jordan, J.: "Standard Potentials in Aqueous Solution," Marcell Dekker, Inc. N.Y.(1985).
26. Dukes, E. K.: "Oxidation of Np(V) by Vanadium(V)," DP-434(1959).
27. Tanaka, C., Nemoto, S., Tsubota, T. and Hoshino, T.: "Analytical Chemistry of Np," PNCT-841-71-35(1971).
28. Wisnubroto, D. S., Nagasaki, S., Enokida, Y. and Suzuki, A.: *J. Nucl. Sci. Tech.*, **29**(3), 263(1992).