

(TBP-TOA)/NDD-다성분 혼합추출 계에서의 Tc, Np 및 U의 선택적 분리

이일희, 임재관, 김광욱, 정동용, 문제권, 양한범

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

실패액 수준의 21성분계 모의용액(Np 산화제 0.005M K₂Cr₂O₇ 함유)을 대상으로 (TBP-TOA)/NDD에 의한 Tc, Np, U의 산화 공추출과 공추출 유기상으로부터 강질산에 의한 Tc의 역추출, AHA에 의한 Np의 환원 역추출 및 약질산에 의한 U의 역추출 등을 각각 고찰하였다.

1. 제 3상 [(30% TBP- x% TOA)/NDD-1M HNO₃ 추출 계]

TOA, [%]	0	0.1	0.3	0.5	1
Zr, [M]	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04
	1.0E-03	1.0E-03	1.0E-03	1.0E-03	1.0E-03
	1.0E-02	1.0E-02	1.0E-02	1.0E-02	1.0E-02

2. 질산 추출

Fig. 1은 (30% TBP-x% TOA)/NDD계에서 수용상의 질산농도 변화에 따른 유기상 내 질산 농도로 초기 질산농도 증가에 따라서 추출이 증가하고 있다. 이는 TBP 및 TOA에 의한 질산 추출이 각각 $H^+ + NO_3^- + TBP \rightleftharpoons (HNO_3)TBP$ 및 $H^+ + NO_3^- + TOA \rightleftharpoons (HNO_3)TOA$ 로, $[H^+]$ 농도 증가에 따라 질산의 추출이 증가한다. 그리고 TOA가 첨가되는 경우가 TBP 단독 보다 추출이 많은데 이는 TOA에 의한 질산 추출에 기인한다.

3. Tc, Np 및 U의 공추출

가. Tc 추출

Fig. 2-(a), (b)는 30% TBP/NDD 및 (30% TBP-0.5% TOA)/NDD에 의한 수용상 (Np의 산화제로 0.005M K₂Cr₂O₇ 함유) 내 질산농도 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. Tc의 경우 특히 질산농도 1M 이하에서의 추출 거동이 서로 상이하다. 30% TBP의 경우 0.8M 이하에서는 질산농도 증가에 따라 추출율이 증가하다가 1M 이상에서는 감소하는 데 반하여, (30% TBP- 0.5% TOA)의 경우는 질산농도 증가에 따라 감소하고 있다. Fig. 3과 4는 질산농도 1M, (30% TBP-x% TOA)/NDD 및 (x% TBP-0.5% TOA)/NDD 계에서 TOA 및 TBP의 농도 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. Tc의 경우 추출제(TOA, TOA)의 농도 증가에 따라 증가하고 있다. 그리고 본 연구와 같이 U의 함유량이 적고, 산도가 낮은(1M 정도) 영역(Zr의 추출 무시)에서의 Tc의 추출 반응은 $H^+ + TcO_4^- + 3TBP_f \rightleftharpoons (HTcO_4)3TBP_f$, $(HNO_3)TOA + TcO_4^- \rightleftharpoons (HTcO_4)TOA + NO_3^-$ 이 지배적이다.

나. Np 추출

Fig. 2-(a), (b)에서의 Np의 산화 추출은 Tc과는 다르게 거동하며, 30% TBP 및 (30% TBP- 0.5% TOA) 모두 질산농도 증가(NO₃⁻ 농도 증가)에 따라 증가하고 있으며, Fig. 3의 TOA 농도 변화에 따라서는 거의 변화하지 않아(Np의 추출율=87±2%), Np의 산화 추출이 TBP에 의해 주도되는 $NpO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2TBP_f \rightleftharpoons NpO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP_f$ 로 추출됨을 알 수 있다. 그리고 TBP 농도 증가에 따라 Np(+6)의 추출율이 증가 되는 Fig. 4의 경우는 TBP 농도 증가에 따라 $[TBP]_f$ 가 증

가한 데 기인한다.

다. U 및 기타 핵종 추출

Fig. 2-(a), (b)에서 보는 바와 같이 U의 추출 또한 Tc과는 추출 거동이 다르지만, Np(+6)와는 산화가 상태가 동일하여 유사한 추출 거동을 보이고 있다. 30% TBP 및 (30% TBP-0.5% TOA) 모두 질산농도 증가(NO₃⁻ 농도 증가)에 따라 U의 추출율이 증가하고 있으나, Fig. 3과 같이 TOA 농도 변화에 따라서는 거의 변화하지 않아(U의 추출율=89±2%), U(+6) 또한 Np(+6)과 같이 TBP에 의해 주도되는 $UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2TBP_l \rightleftharpoons UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP_o$ 로 추출됨을 알 수 있다. U(+6)과 Np(+6)의 추출 거동의 차이점으로는 U이 Np보다 다소 높은 추출율을 보이고 있다는 점이다. 이는 TBP에 대한 추출능이 $UO_2^{2+} > NpO_2^{2+}$ 으로 U-TBP 간의 친화력이 Np-TBP 보다 상대적으로 강한테 기인한다. 그리고 Fig. 4와 같이 TBP 농도 증가에 따른 U(+6)의 추출율 증가는 TBP 농도 증가에 따라 [TBP]_l가 증가한 데 기인한다. Tc, Np 및 U을 제외한 기타 원소는 TBP 및 TOA에 대한 분배계수 값이 본질적으로 적어 모두 10% 이하로 공추출 되었다. 이는 실제의 연속식 다단 추출장치를 이용한 공추출 시 세정 과정을 통해 충분히 제거할 수 있어, 이들 핵종이 Tc, Np 및 U의 공추출에 미치는 영향은 거의 없을 것으로 보인다.

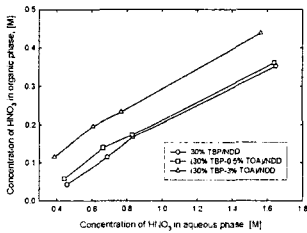


Fig 1 Nitric acid isotherms in 30% TBP-x% TOA/NDO system

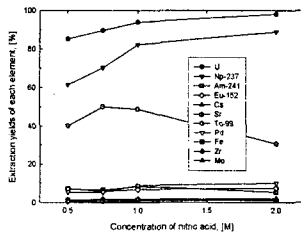


Fig 2 a Extraction yields of each element with nitric acid concentration in 30% TBP/NDO-xM HNO₃ system

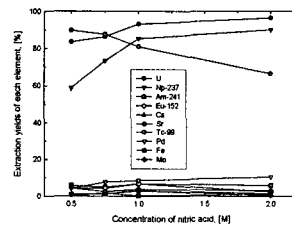


Fig 2 b Extraction yields of each element with nitric acid concentration in 30% TBP-0.5% TOA/NDO-xM HNO₃ system

4. Tc, Np 및 U의 선택적 역추출

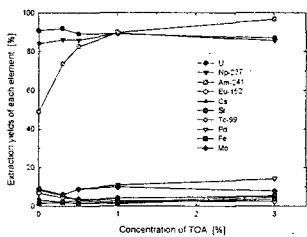


Fig 3 Extraction yields of each element with TOA concentration in (30% TBP-x% TOA)/NDO-1M HNO₃ system

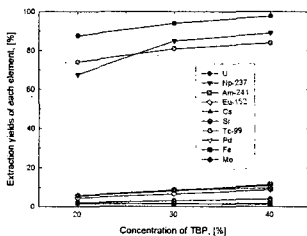


Fig 4 Extraction yields of each element with TBP concentration in (x% TBP-0.5% TOA)/NDO-1M HNO₃ system

분리계수		Tc-99, (5M HNO ₃)	Np-237, (0.1M AHA)	U, (0.01M HNO ₃)
U	U	1,095	1,046	
TRU	Np-237	670		
	Am-241	0.02	0.4	6.1
RE	La	0.4	0.1	5.8
	Ce	0.4	0.4	3.6
	Nd	0.2	0.4	6.1
	Sm	0.1	0.1	6.9
	Eu-152	0.1	0.1	0.1
	Y	0.1	0.1	0.1
Cs-Sr	Cs	3,728	5,784	0.1
	Sr	139	666	0.1
	Ba	842	4,622	0.1
Pt	Tc-99		105	3,712
	Re		480	2,882
	Ru	43	494	317
	Pd	0.4	94	7.9
TE	Na	223	1,070	13
	Ni	8,574	4,084	0.1
	Fe	3,419	3,851	0.1
	Zr	-	-	-
	Mo	191	1,317	1,411