

## 과산화수소가 함유된 저산도 질산용액에서 DEHPA 추출제에 의한 Np의 추출거동

이 일 희 · 양 한 범 · 김 광 육 · 임 재 관 · 유 재 형

한국원자력연구소 부설 원자력환경관리센터

(1996년 3월 21일 접수, 1996년 7월 8일 채택)

### Extraction Behaviour of Np with DEHPA from the Low Nitric Acid Solution Containing Hydrogen Peroxide

E. H. Lee, H. B. Yang, K. K. Kim, J. K. Lim, and J. H. Yoo

Nuclear Environment Management Center at KAERI, Taejon 305-600, Korea

(Received March 21, 1996, Accepted July 8, 1996)

**요 약 :** 본 연구는 Np의 환원제로  $H_2O_2$ 가 함유된 1M 이하의 저산도 질산용액으로부터 DEHPA(di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid) 추출제에 의한 Np의 추출 및 역추출 조건 설정과 추출속도 향상에 주안점을 두어, 회분식으로 실험을 수행하였다. 저산도 질산용액에서 Np의 산화상태는 주로 Np(V)로 존재하고 있음을 확인하였으며, Np의 추출율은  $H_2O_2$  농도 및 DEHPA의 농도 증가에 따라 증가하고, 질산농도 증가에 따라 급격히 감소하였다. 제3의 산화/환원제가 첨가되지 않는 경우 추출율은 약 70% 정도로 다소 낮지만, DEHPA에 의해 추출이 가능함을 보았다. 또한 추출속도는  $H_2O_2$  농도의 0.516 승에 비례하며, 질산농도의 0.483 승에 반비례하고 있는 다음과 같은 식을 얻었다.

$$d[Np(V)]/dt = -1.391 \times 10^{-2} [H_2O_2]^{0.516} [HNO_3]^{-0.483} [Np(V)]$$

그리고 과산화수소의 첨가 유무에 관계없이, 유기상으로 추출된 Np은 옥살산(oxalic acid)에 의해 효과적으로 역추출되었으며, 0.5M 옥살산으로 약 92% 이상을 역추출하였다.

**Abstract:** Extraction behaviour of Np with DEHPA(di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid) from the low nitric acid solution(below 1M  $HNO_3$ ) containing  $H_2O_2$  as a reducing agent was studied at a batch system in order to establish the conditions of extraction and stripping and to enhance the extraction rate. As results, it was confirmed that the Np was mainly the pentavalent oxidation state in the low nitric acid solution. The extraction yield of Np was increased with increasing the concentration of DEHPA and  $H_2O_2$  and decreased more rapidly with the increase of  $HNO_3$  concentration. It was also found that the Np could be extracted into DEHPA even without the addition any redox agents, although the extraction yield is rather low as about 70%. The extraction rate was proportional to the 0.516 power of  $H_2O_2$  concentration and inversely proportional to 0.483 power of  $HNO_3$  concentration as follows.

$$d[Np(V)]/dt = -1.391 \times 10^{-2} [H_2O_2]^{0.516} [HNO_3]^{-0.483} [Np(V)]$$

Regardless of the  $H_2O_2$ , the Np extracted in the organic phase was effectively stripped to the aqueous phase with  $H_2C_2O_4$ . The Np could be stripped more than 92% with 0.5M  $H_2C_2O_4$ .

## 1. 서 론

고준위방사성폐기물(high-level radioactive liquid waste : HLLW)의 처분안전성 향상 및 원자력에 대한 대국민 이해 증진과 원자력의 평화적 이용기술 개발차원에서 군분리 및 소멸처리(partitioning and transmutation) 연구가 원자력선진국을 중심으로 최근에 활발하게 수행되고 있다[1-4].

군분리는 HLLW에 함유된 방사성핵종을 화학적 특성이 유사한 핵종군(group), 즉, TRU(transuranium)원소군, Cs/Sr군, 백금족 원소군 및 기타 원소군 등의 군으로 묶어 분리하는 것으로, 통상 이온교환법, 침전/결정화법 및 용매추출법 등의 단위공정(unit process)들이 서로 조합되어 수행된다. HLLW에서 TRU군은 처분시 안전성을 장기간 유지하기 위하여 분리, 제거하여야 하며, 이중에서도 Np는 방사성독성(radiological toxicity)이 크고, 다른 TRU 핵종인 Am, Cm보다 지하에서의 핵종이동(migration)이 빠르기 때문에 우선적으로 분리해야 할 핵종 중에 하나로 권고되고 있다[5-7].

일반적으로 고산도 질산용액(2M 이상)에서 Np의 산화상태(oxidation valence state)는 불균등화(disproportionation)반응에 의거 Np(IV) 및 Np(VI)로 되지만, 저산도 질산용액에서는 주로 Np(V)로 되어, 어떤 추출제에 의해서도 추출력이 낮은 것으로 고찰되고 있다[8]. 또한 유기상으로 추출된 Np은 Am, Cm 등의 TRU군 및 란탄족원소군을 역추출할 수 있는 질산용액의 조건에서도 역추출이 되지 않는 것으로 보고되고 있다. Np의 산화상태에 따르는 DEHPA(di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)의 추출 능은 Np(IV)>Np(VI)≈Np(V) 순으로 알려져 있으며[8, 9], Np(V)의 낮은 추출성을 향상시키기 위해서 Ferrous sulfamate, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Hydroxylamine 등을 첨가하여, Np(V)를 추출성이 높은 Np(VI)나 Np(IV)로 산화상태를 변화시켜 수행한다. 그러나 상기 물질의 첨가는 2차 폐기물양의 증가를 야기시키는 단점이 있어, 비교적 취급이 용이하고 염(salt)생성이 없으며, 쉽게 H<sub>2</sub>O와 O<sub>2</sub>로 분해될 수 있는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 많이 이용되고 있다[9]. 그리고 Np 추출 거동에 관한 지금까지의 연구는 주로 고산도 질산용액을 대상으로 수행되었으며[8], 저산도 질산용액에 서의 연구는 거의 미미한 실정이다.

본 연구는 장수명핵종(long-lived radionuclide)을

함유하고 있는 HLLW에서 Np을 분리, 제거하여, 방사성폐기물의 최종 처분시 안전성을 향상시키기 위하여, 제2보[10]에서 발표한 연구결과를 바탕으로, 내방사선성이 비교적 우수한[1, 2] DEHPA 추출제에 의한 Np의 추출 및 역추출의 조건규명과 추출 반응기구에 대하여 고찰하였다. 특히 일반 금속이온에 대해 DEHPA의 추출효율이 극대화되는 저산도의 질산용액을 대상으로 하였으며, 모든 실험은 실온에서, Np의 환원제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 회분식으로 수행하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시약

본 연구에서 사용된 추출제인 DEPHA(Merck Co.), 희석제인 n-dodecane(Fluka), 환원제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 HNO<sub>3</sub>(Junsei) 및 Np의 산화상태 분석을 위한 추출제인 TTA(2-thenoyl trifluoro aceton, Kanto Co.), MIBK(methyl isobutyl ketone, Junsei)는 모두 시약급(G. R. grade)으로, 기타 정제과정을 거치지 않고 직접 사용하였으며, 방사성 동위원소인 Am-241과 Eu-152은 미국의 IPL(Isotope Product Lab.)사 제품, Np-237은 영국의 AEA technology사 제품을 사용하였다.

### 2. 2. 기기

추출 및 역추출의 모든 실험은 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기(dry air bath shaker, 국제과학, 모델: 36-sin-100)를 사용하였으며, 방사성 동위원소인 Am-241, Eu-152 및 Np-237의 농도분석은 LSC(liquid scintillation analyzer; Packard model 2500TR/AB)를 이용하였다.

### 2. 3. 실험방법

#### 2. 3. 1. 추출 및 역추출

추출은 20ml 유리용기에 실험조건에 따라 미리 제조한 0.05M~1M의 질산용액과 1M의 DEHPA/n-dodecane을 부피가 1:1이 되도록 취한 후, 진탕기를 이용하여 진탕하면서, 매 10분 간격으로 80분까지 시료를 채취한 다음, 방치하여 유기상과 수용상으로 분리되도록 한다. 상분리된 유기상과 수용상의 일정량을 각각 취하여, 금속이온의 농도를 분석한다. 역추출은 평형이 이루어질 때까지 충분한 시간 동안 추

출한 후, 상분리하여 유기상 중 일정량과 역추출제인 육살산용액을 실험조건에 따라 부피가 1:1이 되도록 20ml 유리용기에 취한 다음, 추출과 같은 방법으로 수행하였다.

### 2.3.2. Np의 산화상태 분석

Np-237의 산화상태 분석은 Srinivasan 등[7]이 사용한 다음과 같은 용매추출법으로 분석하였다. 즉 Np(IV)는 1M의 질산용액에서 0.5M의 TTA에 의해 정량적으로 추출되며, Np(V) 및 Np(VI)는 이 조건에서는 추출이 되지 않는다는 성질과 Np(IV) 및 Np(VI)는 질산 암모늄으로 포화시킨 1M의 질산용액에서 MIBK에 의해 추출되며, Np(V)는 이 조건에서 추출이 되지 않는다는 성질을 이용하여 Np(IV), Np(V) 및 Np(VI)를 정량적으로 분석하였다.

추출실험에 앞서 1M의 질산용액에서 Np의 산화상을 분석한 결과 각각 1% 정도 추출되어, Np(V)가 99%, Np(IV)가 1% 정도 존재하고 있음을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 추출

#### 3.1.1. $H_2O_2$ 농도의 영향

Fig. 1은 0.1M  $HNO_3$ , 1M DEHPA/n-dodecane, 추출시간 60분의 조건에서  $H_2O_2$ 의 농도변화에 따른 Am, Eu 및 Np의 추출율을 나타낸 것이다.

Am 및 Eu은 각각 TRU 및 란탄족 원소군의 대표원소로서, Am 및 Eu의 영향을 함께 고찰한 것은 실제 HLLW내에 Np를 제외한 기타 TRU 및 란탄족원소군의 농도가 Np의 농도보다 약 1,000배 이상 존재하고 있으며, 또한 Np을 환원시키기 위하여 첨가된  $H_2O_2$ 가 존재할 때에 Am 및 Eu의 추출거동에 미치는 영향을 비교하기 위함이다.

Am과 Eu은  $H_2O_2$ 의 첨가 유무에 관계없이 비슷한 값을 보이는데, 이는 Am과 Eu이 질산용액에서 매우 안정한 Am(III) 및 Eu(III)로 존재하여  $H_2O_2$  환원제의 첨가에 의해서 환원되지 않기 때문이다. 실제로 Am(III) 및 Eu(III)의 표준 산화/환원 전위차는 각각  $-2.38V$ ,  $-2.37V$ 로서[7],  $H_2O_2$ 에 의해 환원되지 않는다. 그러나 Np의 추출율은  $H_2O_2$ 가 첨가되지 않는 경우 약 70%의 추출율을 보인 반면에, 0.5M 이상의  $H_2O_2$ 가 첨가된 경우에는 96%, 1M의 경우에는

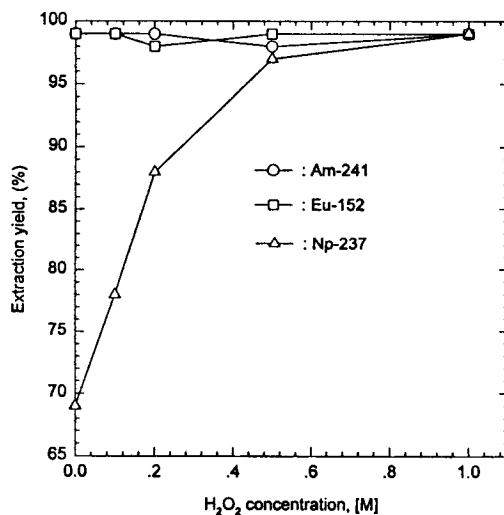


Fig. 1. Effect of  $H_2O_2$  concentration on the extraction yield of Am, Eu and Np at 1M DEHPA/n-dodecane and 0.1M  $HNO_3$ .

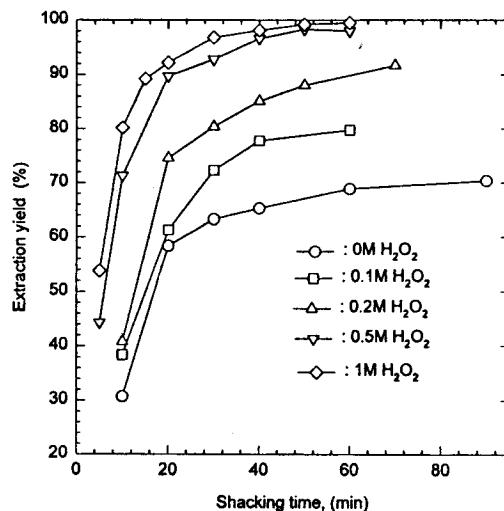


Fig. 2. Effect of phase contact time on the extraction yield of Np at 1M DEHPA/n-dodecane and 0.1M  $HNO_3$ .

99%가 추출이 되었는데 이는 Np(V)가 추출성이 좋은 Np(IV)로 환원되었기 때문이다.

Fig. 2는 0.1M  $HNO_3$ , 1M DEHPA/n-dodecane의 조건에서 추출시간 및  $H_2O_2$ 의 농도변화에 따른 Np의 추출율을 나타낸 것이다.  $H_2O_2$ 가 첨가되지 않은

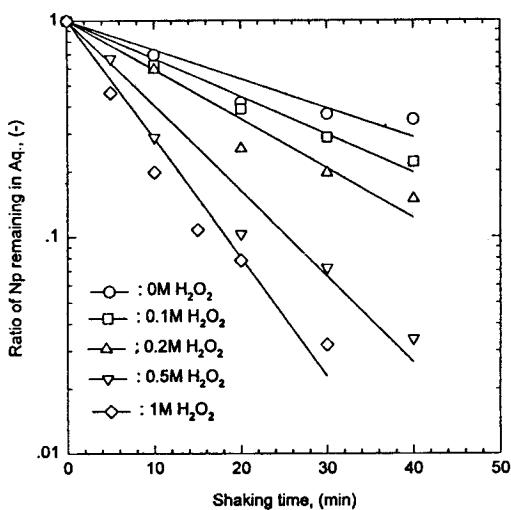


Fig. 3. Concentration ratio of residual Np to initial Np in aqueous phase vs. phase contact time at 1M DEHPA/n-dodecane and 0.1M HNO<sub>3</sub>.

계에서의 추출율은 추출시간 80분에서도 약 70% 정도로 일정하게 유지되어, 효과적인 분리에는 한계가 있으나, 산화상태의 조절을 위한 어려운 단계를 거치지 않고도 DEHPA에 의해 어느 정도까지는 분리할 수 있음을 보여 주고 있다. 그러나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가된 계에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도 증가에 따라 추출율이 급격히 증가하는 경향을 보여주고 있는데, 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 Np(V)가 추출성이 좋은 Np(IV)로 환원되어 추출율이 증가한데 기인한다. 또한 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 조건에서 추출시간 40분 이후의 추출율이 거의 일정하게 유지되고 있는 것으로 보아, 환원된 Np(IV)는 DEHPA와 강력한 화합물을 형성하며, Np(V)로의 재산화(reoxidation)를 방지하고 있음을 추측할 수 있다.

Krot[12] 등은 질산용액 및 [Np] << [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]의 조건에서 Np(V)의 추출속도를 다음식과 같은 1차 속도식으로 표현하여 설명하였다.

$$d[Np(V)]/dt = -k'[Np(V)] \quad (1)$$

여기서 k' : 속도상수(rate constant, min<sup>-1</sup>)

Fig. 3은 Fig. 2의 조건에서 초기 수용상에 존재하는 Np(V)에 임의의 추출시간이 경과된 후 수용상에 존재하는 Np(V)의 비로서 표현한 것으로 거의 직선식을 얻어, 상기 속도식을 만족시키고 있으며, 각각

Table 1. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Concentration on the Reaction Rate Constant of Np(V) at 0.1M HNO<sub>3</sub>

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentration, [M]	k', (min <sup>-1</sup> )
0	0.0135
0.1	0.0171
0.2	0.0228
0.5	0.0393
1.0	0.0546

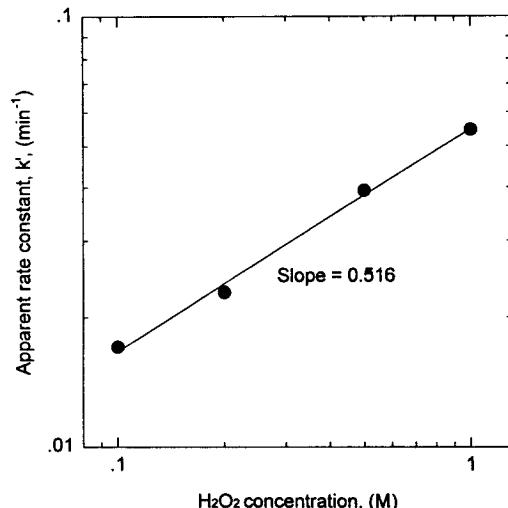


Fig. 4. Dependence of the apparent rate constant on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration at 1M DEHPA/n-dodecane and 0.1M HNO<sub>3</sub>.

의 직선식의 기울기로부터 얻어진 속도상수는 Table 1과 같다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 추출속도가 증가하며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 1M인 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가되지 않는 계의 경우보다 약 4~5배 정도 빠른 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 속도상수를 나타낸 것으로 0.516의 기울기를 얻어, 속도상수는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도에 약 0.516 승에 비례하고 있음을 알 수 있다.

### 3.1.2. 질산농도의 영향

Fig. 5는 0.1M HNO<sub>3</sub>, 1M DEHPA/n-dodecane, 추출시간 60분에서, 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가된 계 및 첨가되지 않는 계에서 HNO<sub>3</sub> 농도변화에 따른 Am, Eu 및 Np의 추출율을 나타낸 것이다. Am과 Eu은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

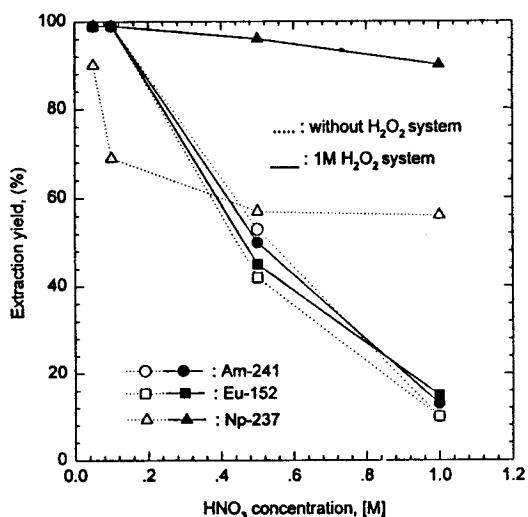


Fig. 5. Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on the extraction yield of Am, Eu, and Np at 1M DEHPA /n-dodecane.

의 첨가 유무에 관계없이 비슷한 값을 보였고, Np의 경우는 큰 차이를 보인다. 이는 앞에서 고찰한 것과 같이 Am과 Eu은 질산용액에서 매우 안정한 Am(III) 및 Eu(III)로 존재하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 환원되지 않았기 때문이며, Np은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가에 의해 추출성이 좋은 Np(IV)로 환원된다. 또한 질산농도 증가에 따라서 모두 추출율이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 DEHPA와 같은 phosphoric acid 계열의 추출제가 갖고 있는 일반적인 특성, 즉 1M 이하의 저산도 질산용액에서 질산농도 감소에 따라 금속이온의 추출율이 증가하는 성질[13]에 기인한 것으로 사료되며, DEHPA와 거의 비슷한 추출특성을 갖고 있는 DIDPA(di-iso decyl phosphoric acid) 추출제에 의한 Np(V)의 추출결과[14]와 같은 경향이다.

이 결과로 부터 Np(V)의 추출율의 향상을 위해서는 질산농도를 감소시키는 것이 좋으나, 질산농도의 무한한 감소는 실제의 HLLW 용액을 사용할 시, 가수분해(hydrolysis)에 의한 TRU군과 이와 화학적 거동이 유사한 란탄족원소군의 공침전(coprecipitation)을 야기시키므로, 이의 방지 및 TRU/란탄족원소군을 모두 추출할 수 있는 최적의 조건은 제1보[15]에서 설정한 0.1M HNO<sub>3</sub>가 적당할 것으로 판단된다.

Table 2. Effect of HNO<sub>3</sub> Concentration on the Reaction Rate Constant of Np(V) at 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

HNO <sub>3</sub> concentration, [M]	k', (min <sup>-1</sup> )
0.05	0.0547
0.1	0.0397
0.5	0.0179
1.0	0.0131

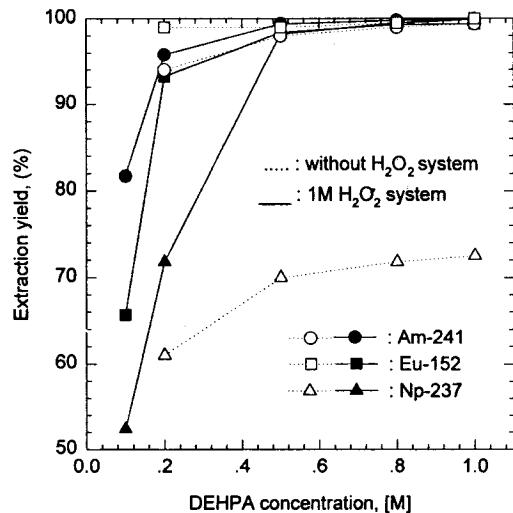


Fig. 6. Effect of DEHPA concentration on the extraction yield Am, Eu and Np at 0.1M HNO<sub>3</sub>.

Table 2는 Fig. 3과 같은 방법으로 구한 질산농도 변화에 따른 속도상수로, 질산농도가 0.1M일 때보다 0.05M에서 추출속도가 약 5배 정도 빠른 것을 알 수 있다.

또한 Fig. 4와 같은 방법으로 기울기 -0.483을 얻어, 속도상수가 HNO<sub>3</sub> 농도에 약 0.483 승에 반비례하고 있음을 알 수 있다. 이로부터 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 HNO<sub>3</sub> 농도를 모두 고려한 다음과 같은 추출속도식을 얻었다.

$$\frac{d[Np(V)]}{dt} = -1.391 \times 10^{-2} [H_2O_2]^{0.516} [HNO_3]^{-0.483} [Np(V)] \quad (2)$$

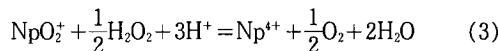
### 3.1.3. DEHPA 농도 영향

Fig. 6은 0.1M HNO<sub>3</sub>, 추출시간 60분, 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가되거나 또는 첨가되지 않는 조건에서 DEHPA의 농도 변화에 대한 Am, Eu 및 Np의 추출율을 나타낸 것이다. Am과 Eu은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가 유무에 관계없

이 비슷한 경향을 보였고, Np의 경우는 큰 차이를 보이는데, 이 또한 앞에서 고찰한 것과 같은 원인에 기인하는 것이며, DEHPA 농도 증가에 따라 모두 추출율이 증가하는 경향을 보여주고 있는데, 이는 DEHPA의 농도 증가에 따라 각 금속이온에 대한 추출량(loading capacity)이 증가하여 추출율이 증가된 것으로 사료된다. 또한 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 0.6M 이상의 DEHPA에서 모두 99% 이상 추출됨으로, 제1보[10]에서 설정한 1M DEHPA의 조건을 만족시키고 있다.

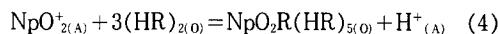
### 3. 1. 4. 추출 반응기구

일반적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가된 계에서의 DEHPA에 의한 Np의 추출 반응기구(mechanism)는 수용상에서 Np(V)가 비가역적으로 Np(IV)로 환원하여 유기상으로 추출되는 경우와 Np이 Np(V)로 추출되어 유기상에서 Np(IV)로 환원되어 추출되는 경우 등 2 가지의 경우로 고찰하고 있으며[16], 또한 유기용매가 첨가되지 않은 질산용액에서의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 Np의 환원반응은 다음과 같다[17].



식(3)의 반응식은 수소이온을 필요로 하고 있어, 높은 질산농도에서 보다 빠르게 진행될 것이 예측되며, 실제 4M 이상의 고산도 질산용액에서는 잘 만족시키고 있으나, 본 연구와 같은 저산도 질산용액에서는 만족시키지 못하고 있다.

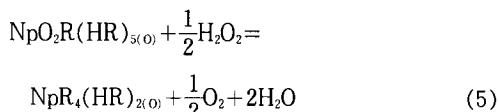
그러므로 식(2)의 연구결과로 부터, Np의 추출거동을 정성적으로 설명하면, 우선 DEHPA와 Np(V)가 서로 상호작용하여, 제2보[10]에서 고찰한 식(4)와 같은 반응에 의거, Np(V)가 DEHPA와 화합물(complex)을 형성하고,



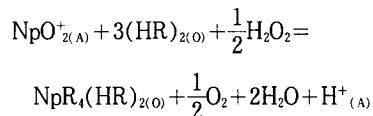
여기서 <sub>(A)</sub>, <sub>(0)</sub> : 수용상 및 유기상

$(\text{HR})_2$  : 유기상에서의 DEHPA 이성체  
(dimer)

유기상으로 추출된 Np이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 Np(IV)로 환원되는 것으로 추측된다.



결과적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 함유된 저산도의 질산용액으로부터 DEHPA추출제에 의한 Np의 추출거동을 다음과 같이 유추할 수 있다.



### 3. 2. 역추출

일반적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 함유된 질산매질의 수용상으로부터 유기상으로 추출된 Np은 Np(IV)로, 추출성이 매우 높고 또한 유기용매와 강력한 화합물을 형성하고 있기 때문에, 역추출은 제1보[15]에서 수행한 Am의 역추출제 DTPA(di-ethylene triamine pentaacetic acid)/lactic acid의 혼합용액과 란탄족원소의 역추출제인 질산으로는 수행할 수 없는 것으로 보고되고 있다[8]. 본 연구 또한 상기 화합물로 Np을 60분간 역추출하여 각각 약 2% 정도만이 역추출됨을 확인하였다.

Np을 역추출하기 위해서는 Np과 용이하게 안정한 착화합물을 이를 수 있는 역추출제가 필요하며, EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid), HF, ammonium carbonate, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등 여러 가지가 있으나, 가장 효과적인 방법 중의 하나로 Np oxalate 화합물이 다른 역추출제 보다 상대적으로 높은 안정도 상수(stability constant)를 유지하고 있어[18], 본 연구에서는 옥살산을 역추출제로 선정하여 수행하였다.

Fig. 7은 0.1M HNO<sub>3</sub>, 1M DEHPA/n-dodecane 및 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 조건에서 추출한 유기상의 Np을 역추출 시간 20분에서 옥살산의 농도 변화에 따른 역추출율을 나타낸 것으로, 옥살산농도 약 0.6M 이상에서 92% 이상 역추출되어, 효과적으로 Np를 분리할 수 있음을 보여주고 있다. 또한 0.8M 이상의 옥살산에 의해 역추출된 수용상에서 백색의 침전물이 형성되었는데, 이에 대한 정확한 원인은 규명하지 못하였지만, 옥살산의 용해도가 온도 감소 및 질산농도 증가에 따라 급격히 감소하는 경향이므로[19], 온도변화 등의 실험오차에 기인한 옥살산의 용해도 감소에 의해 재결정된 것 같다. 그러므로 상기 침전현상을 피하면서 역추출을 수행할 수 있는 조건으로 약 0.5M의 옥살산을 설정하였다.

Table 3는 0.1M HNO<sub>3</sub>, 1M DEHPA/n-dodecane에 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가된 계와 첨가되지 않은 계로부터

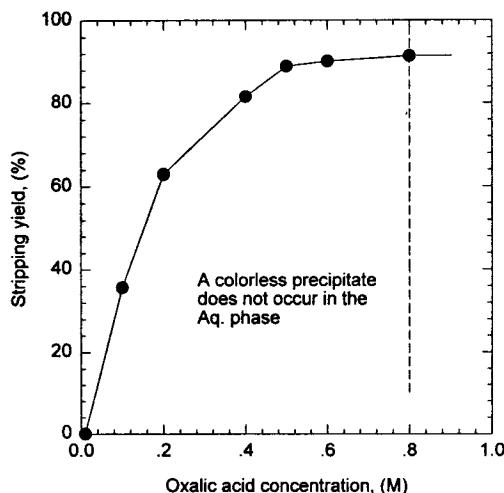


Fig. 7. Effect of oxalic acid concentration on the stripping yield of Np at 0.1M HNO<sub>3</sub>, 1M DEHPA/n-dodecane and 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Table 3. Variations of the Stripping Yield of Np with Phase Contact Time at 0.5M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Time, (min)	Stripping yield, (%) (1M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> system)	Stripping yield, (%) (without H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> system)
5	93.2	89.5
10	91.3	90.6
15	91.4	89.2
20	91.5	90.2
25	91.5	92.0
30	91.4	91.4

추출한 유기상의 Np를 각각 0.5M의 옥살산을 이용하여 역추출하였을 때, 역추출 시간변화에 따르는 역추출율을 비교한 것이다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가 유무에 관계 없이 모두 역추출은 거의 5분 이내에 일어나며, 약 90% 이상을 역추출하였다. 이로부터 Np가 매우 빠르게 옥살산과 안정한 화합물을 형성함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

환원제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 함유된 저산도 질산용액으로부터 DEHPA에 의한 Np의 추출 및 역추출 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 저산도 질산용액에서의 Np 산화상태는 주로 Np(V)로 존재함을 확인하였다. Np의 추출율은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 및 DEHPA 농도 증가에 따라 증가하고, 질산농도 증가에 따라 감소하며, 0.1M HNO<sub>3</sub>, 1M DEHPA/n-dodecane 및 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에서 약 99% 추출되었다. 그리고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가되지 않을 때도 추출율은 약 70% 정도로 다소 낮지만, DEHPA에 의해 추출할 수 있음을 알았다.

2. 추출속도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가에 의해 매우 향상됨을 보였으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 0.516 승에 비례하며, 질산농도의 0.483 승에 반비례하고 있다.

3. 유기상에 추출된 Np은 옥살산에 의해 효과적으로 역추출할 수 있었으며, 0.5M의 옥살산으로 약 92% 이상을 역추출하였다.

#### 참 고 문 헌

- J. O. Liljenzin, et al., *Radiochimica Acta*, **35**, 155 (1984).
- R. P. Bush and A. L. Mills, "Some implication of the partitioning of actinides from high-level waste", RECOD '94, London, U. K. (1994).
- C. Song, J. P. Glatz, X. He, H. Bokelund, and L. Koch, "Actinide partitioning by means of the TRPO process", RECOD '94, London, U. K. (1994).
- C. Madic, P. Blanc, L. Berthon, et al., "Actinide partitioning from high-level liquid waste using the DIAMEX process", RECOD '94, London, U. K. (1994).
- ICRP, "Limits for intake of radionuclides by workers", ICRP Publication, Part I (1978), Part II (1980), Part III, IAEA (1981).
- R. J. Serne and J. F. Reiyea, "The status of radionuclide sorption-desorption studies performed by the WRIT program", PNL-3997 (1982).
- M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering", McGraw Hill, New York (1981).
- Y. Morita and M. Kubota, "The Recovery of Np (Literature Survey)", JAERI-M 84-043(9184).
- T. Kimura, Y. Kobayashi, and T. Akatsu,

- Radiochimica Acta*, **39**, 79(1986).
10. E. H. Lee, H. B. Yang, J. K. Lim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, *공업화학*, **7**, 153(1996).
  11. N. Srinivasan, et al., "Process Chemistry of Np", Part II, BARC-736(1974).
  12. N. N. Krot and L. G. Shuiskaya, *Radiokhimiya*, **13**, 79(1971).
  13. I. Svantesson, et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1037(1980).
  14. Y. Morita and M. Kubota, *J. of Nucl. Sci. and Tech.*, **24**, 227(1988).
  15. E. H. Lee, H. B. Yang, J. K. Lim, Y. J. Shin, and J. H. Yoo, *공업화학*, **6**, 529(1995).
  16. S. Nagasaki, D. S. Wisnubroto, Y. Enokida, and A. Suzuki, "Np separation from nitric acid solution with CMPO", RECOD '94, London, U. K. (1994).
  17. Y. Morita, and M. Kubota, *Solvent Ext. Ion Exc.*, **6**, 233(1988).
  18. B. J. Mincher, *Solvent Ext. Ion Exc.*, **7**, 645 (1989).
  19. A. D. Gelman, A. I. Moskvin, L. Z. Zaitsev, and M. P. Mefodeva, "Complex compounds of Transuranium Elements", Consultants Bureau Enterprises, Inc., New York(1962).