

## TBP 용매추출에 의한 잔존 우라늄 제거공정 평가

이 일 희 · 김 광 욱 · 임 재 관 · 권 선 길 · 유 재 형

한국원자력연구소

(1997년 11월 20일 접수, 1998년 2월 6일 채택)

### Evaluation of A Removal Process for the Residual Uranium from the Simulated Radwaste Solution by Solvent Extraction with TBP

Eil-Hee Lee, Kwang-Wook Kim, Jae-Gwan Lim, Seon-Gil Kwon, and Jae-Hyung Yoo

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

(Received November 20, 1997, Accepted February 6, 1998)

**요 약 :** 본 연구에서는 19개 성분 원소들이 함유된 모의 방사성 용액으로부터 미량 잔존하고 있는 U를 분리하기 위한 최적 조건 설정 및 연속공정으로서의 구성을 최적화하기 위한 공정 평가를 수행하였다. 실험은 TBP에 의한 용매추출 공정을 선정하여 총 18단 2조의 연속식 용매추출 장치인 혼합정지조를 이용하였다. U, Np, 및 Tc의 추출율은 각각 99.2%, 32.1%, 및 99.9%이며, 기타 원소들은 1~4% 정도가 추출되었다. U의 경우 다성분계 회분식에서 얻어진 Nd나 Fe와 같은 공존원소의 영향으로 인하여 U이 약 80% 정도만이 추출된다는 기존 보고를 증가하는 것으로, 이는 다단 연속추출 장치의 특성에 기인하는 것 같다. 그리고 Np의 추출율 감소는 질산용액에 존재하는 다양한 산화 상태에 기인하며, Tc의 경우는 Tc와 공존하고 있는 Zr 또는 U과의 착물 형성에 의해 추출율이 증가된 것으로 사료된다. 한편 유기상으로 추출된 모든 원소들은 0.01M의 질산에 의해 99% 이상이 수용상으로 역추출되었다. 이상의 결과로부터 TBP에 의한 잔존 U 제거 공정은 별 문제가 없다. 다만 Np이 추잔상과 U 생성물로 각각 분배되어 있으므로 방사성 핵종의 확산방지 측면에서 이를 한 공정에서 총괄 처리할 수 있는 공정 개발이 요구된다.

**Abstract :** This study was carried out to find the optimal operating conditions for separation of residual uranium from the simulated radwaste solution containing 19 elements, and to evaluate the validity of the process. The selected process was based on the solvent extraction with TBP(tributyl phosphate). As an extractor, two miniature mixer-settlers with a total of 18 stages were used. Extraction yield of U, Np and Tc was about 99.2%, 32.1%, and 99.9%, respectively. The other elements were coextracted in the range of 1~4%. Extraction yield of U exceeded those of the previous work performed with batch system, which resulted in the low extractability of U (about 80%) according to the coexisting element such as Nd and Fe. It was due to the characteristics of multi-stage extractor. On the other hand, low extractability of Np was caused by various oxidation states in the nitric acid medium. In the case of Tc, its high extractability may be attributed to the complex formation with Zr and U, which is not well proved yet. All elements extracted with TBP were stripped into aqueous phase more than 99% by 0.01M HNO<sub>3</sub>. From the results, this process has no problem with respect to the removal of nuclides with long half-life such as U, Np, and Tc. To prevent the diffusion of radioactive nuclide, however, overall separation of Np in the same step was required, because Np was distributed in the raffinate and U product, respectively.

## 1. 서 론

일반적인 고준위폐기물(high-level liquid waste : HLLW)의 관리 개념은 깊은 지하 처분에 연구 처분하는 것이나[1], 최근에는 대국민 이해 증진과 원자력의 평화적 이용기술을 향상시킨다는 관점에서 장수명의 방사성 핵종에 대한 위해도(독성)를 감소시키는 균분리/소멸처리(partitioning and transmutation)에 관한 기술 개발이 활발히 추진되고 있다[2~4].

HLLW에는 재처리 공정에서 처리하고 남은 미량의 U(Pu)와 Am, Cm, Np 등의 MA(minor actinides)와 화학적 거동이 MA와 유사한 RE원소(rare earth elements : Nd, Eu, Y 등)들이 함유되어 있으며, 이외에도 유용원소로 재활용이 가능한 Tc, Pd, Ru, Rh 등과 같은 백금족원소(platinum group metals : PGM)와 반감기는 비록 짧지만 주요 방사선 및 열원으로서 단기 위해도에 지대한 영향을 끼치는 Cs/Sr 및 기타 핵분열생성물(fission product : FP)이 포함되어 있다.

상기의 핵종들을 방사성 독성 및 화학적 성질에 기초하여 유사

한 핵종끼리 묶어서 분리하는 것을 균분리라고 하며, 이중에서도 U(Pu)은 자체의 방사성 독성도 강하며 다른 장수명 핵종인 MA와는 산화 상태(oxidation state) 및 그 고유 특성이 다르고, 특히 이들이 MA와 함께 공존하고 있을 때에는 MA의 분리 효율에 지대한 영향을 줄 수 있는 불순물로 작용하고 있어, 균분리 전처리 공정에서 이들 핵종의 제거가 요구되고 있다. 이의 분리 제거율은 균분리 공정이 목적하는 바에 따라 변할 수도 있으나, 국제 방사선 방어 위원회(ICRP)의 권고 기준에 따른 MPC(maximum permissible concentration) 및 ANL(annual limits on take)에 따라 정해진다[5].

다성분계 용액에서 U(Pu)을 분리하는 연구로는 산화 상태가 4가 및 6가의 금속이온에 대해 효과적으로 분리할 수 있는 TBP(tri-butyl phosphate)에 의한 용매추출이 주로 이용되어 왔는데, 이는 U의 농도가 높은 영역(재처리 조건에 따라 다소 다르지만 약 0.5 M 이상)에서 수행된 것으로, 본 연구계와 같이 U이 상대적으로 매우 적은 양(약 10<sup>-3</sup> M 정도)이 존재하는 경우의 연구는 미미한 실정에 있다. 그러므로 본 연구팀에서는 HLLW 내에 미량 잔

존하는 U를 분리하기 위하여 회분식으로 TBP에 대한 각 원소의 추출 특성 및 조건 설정을 위한 기초연구를 수행한 바 있다[6-8].

따라서 본 연구는 지금까지의 기초연구에서 얻어진 결과를 근간으로 하여, 특히 MA의 대표원소로 Am과, ICRP 30에 의거 지하에서의 핵종 이동이 다른 MA보다 매우 빨라 반드시 분리, 제거되어야 할 것으로 권고되고 있는 Np 및 장수명 핵종인 Tc이 더 첨가된 상태에서 상기 결과의 검증 및 연속공정으로서의 구성을 최적화하기 위한 잔존 U의 최적 분리조건 설정을 목표로 수행하였다. 실험은 상온에서 총 19개 성분 원소들이 함유된 모의 방사성 용액을 대상으로 총 18단 2조(set)의 연속식 용매추출 장치인 혼합정지조(mixer-settlers: MS)를 이용하여 추출 및 역추출을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 모의 용액 제조

모의용액(simulated solution)은 실제의 HLLW에 존재하는 방사성 핵종군의 대표원소를 선정하여 제조하였다[6, 7]. 즉, 실험 대상 원소인 U와 추적자 규모(tracer level)의 방사성 동위원소인 Am-241 및 Np-237을 MA의 대표원소로, La, Eu, Ce, Nd 및 Y을 RE의 대표원소로, Pd, Rh 및 추적자규모의 Tc-99를 PGM의 대표원소로 선정하여, 총 19개 성분원소로 구성하였다. U의 추출제로는 30% TBP/n-dodecane(이후 30% TBP로 기술), 역추출제로는 0.01 M HNO<sub>3</sub>을 이용하였으며, 모든 화공약품은 특급 시약으로 다른 정제과정을 거치지 않고 직접 사용하였다. 모의용액의 화학조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of the Simulated Radwaste Solution

Component and compound			Concentration, (M)	
			Simulated solution	Estimated HLLW*
MA	Am-241	Tracer	$6.10 \times 10^4$ Bk/ℓ	$1.20 \times 10^{-4}$
	Np-237	Tracer	$2.80 \times 10^4$ Bk/ℓ	$1.50 \times 10^{-3}$
	U	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$8.32 \times 10^{-3}$	$7.60 \times 10^{-3}$
RE	Eu	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$1.34 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$
	La	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$3.29 \times 10^{-2}$	$3.19 \times 10^{-2}$
	Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$3.73 \times 10^{-2}$	$3.30 \times 10^{-2}$
	Nd	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$4.96 \times 10^{-2}$	$4.34 \times 10^{-2}$
	Y	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$8.52 \times 10^{-3}$	$8.40 \times 10^{-3}$
PGM	Tc-99	Tracer	$2.40 \times 10^9$ Bk/ℓ	$1.50 \times 10^{-2}$
	Pd	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$5.59 \times 10^{-3}$	$1.80 \times 10^{-2}$
	Rh	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$4.69 \times 10^{-3}$	$8.00 \times 10^{-3}$
FP	Cs	CsNO <sub>3</sub>	$3.91 \times 10^{-2}$	$3.71 \times 10^{-2}$
	Sr	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$2.10 \times 10^{-2}$	$1.65 \times 10^{-2}$
	Ba	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$2.45 \times 10^{-2}$	$2.07 \times 10^{-2}$
	Rb	RbNO <sub>3</sub>	$7.29 \times 10^{-3}$	$7.40 \times 10^{-3}$
	Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	$3.60 \times 10^{-2}$	$3.80 \times 10^{-2}$
	Ni	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$5.11 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$
	Mo	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$7.07 \times 10^{-2}$	$6.90 \times 10^{-2}$
Zr	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$3.21 \times 10^{-2}$	$6.90 \times 10^{-2}$	
Media	HNO <sub>3</sub>		2.1	2

\*: Estimated values were based on the assumption that LWR fuel burned up to 28,000MWd/MTU was processed.

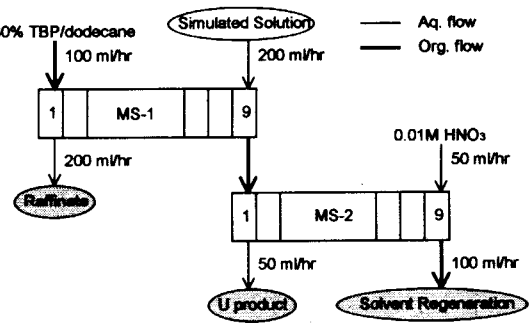


Fig. 1. Experimental flow diagram for the selective separation of residual uranium from the simulated radwaste solution.

2.2. 장치

연속식 용매추출 및 역추출 장치로는 2조의 MS를 이용하였으며, 각 MS의 혼합조(mixer)와 정지조(settler)의 부피는 각각 13ℓ로 일정하게 제작하였다. 그리고 MS내 수용상과 유기상은 서로 향류(counter-current flow)로 흐르게 하였으며, 수용상과 유기상을 혼합시키기 위하여 막막(membrane)형태의 맥동(pulse) 발생기에서 생성된 공압(air pulsation)을 pulse header를 통하여 각각의 혼합조로 분산되게끔 구성하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 추출 및 역추출

실험은 상온에서 회분식과 연속식으로 구분하여 수행하였다. 회분식은 30% TBP 유기상을 상비(phase ratio) 1로 하여 2.1M의 질산과 충분히 접촉시켜 산으로 포화된 상태에서 추출만을 수행하였다. 연속식은 Fig. 1과 같이 9단의 MS 2조를 연속적으로 연결하여, 모의용액 및 추출제인 30% TBP는 MS-1의 9단 및 1단에 각각 주입하였다. 그리고 추출된 유기상으로부터 U를 역추출하기 위하여 역추출제로 0.01M의 HNO<sub>3</sub>를 MS-2의 9단에 주입하였고 U이 함유된 유기상은 1단에 공급하였다.

각 MS의 조업조건으로는 추출에서는 30% TBP, 상비 0.5에서, 역추출은 상비 2에서 수행하였다. 회분식으로 수행하여 얻어진 전 연구의 최적 분리 조건인 TBP 농도 20% 이하, 상비 3 이하와는 차이가 나는데[6], 이는 MS 연속조업시 안전성을 높이기 위하여 즉, 높은 상비에서는 조업 중 상역전 현상(phase reverse phenomena) 등의 나쁜 영향을 야기시킬 수 있어 상비를 낮추고 대신에 TBP의 농도를 높였다.

2.3.2. 화학분석

방사성물질인 Am-241, Np-237 및 Tc-99의 농도(radioactivity)는 multi-channel analyzer(Afora Model LP-4900B, with Ge(Li) detector)에 의해 측정하였으며, 비방사성 물질인 U, Ba, Sr, Eu, La, Zr, Ce, Nd 및 Y의 농도는 ICP(Inductive Coupled Plasma Spectrophotometer)에 의해 분석하였다. 그리고 기타 Cs, Rb, Fe, Ni, Pd, Mo 및 Rh의 농도는 A.A(Atomic Absorption Spectrophotometer, Hitachi Model 180. 80)를 이용하여 분석하였으며, 질산농도 분석은 자동 적정 분석기(model: Metrohm 716 DMS Titrimo)로 측정하였다. 모든 시료는 각각의 MS에서 배출되는 수용상을 채취하여 수행하였다.

2.3.3. 추출율, 역추출율 및 분리계수

MS-1에서의 추출율(extraction yield: E)과 MS-2에서의 역추출율(stripping yield: S), 그리고 U 생성물 기준의 분리계수(separation factor: SF)는 다음식에 의해 계산하였다.

Table 2. Extraction Yields and Distribution Coefficients of Each Element at the Single Component System

Element	Extraction Yield, (%)	Distribution coefficient	Element	Extraction Yield, (%)	Distribution coefficient
Am	0.9	0.01	Cs	0.1	< 0.001
Np	30.6	0.44	Sr	0.1	< 0.001
U	91.7	11.1	Ba	0.2	0.002
Eu	2.4	0.02	Rb	0.1	< 0.001
La	0.1	< 0.001	Fe	0.1	0.001
Ce	0.1	< 0.001	Ni	0.1	< 0.001
Nd	1.0	0.01	Mo	0.1	< 0.001
Y	0.9	0.01	Zr	8.3	0.09
Tc	24.4	0.33			
Pd	0.7	0.007			
Rh	0.1	< 0.001			

$$E (\%) = [C_i \times F]_{F1} / [C_i \times F]_{F2} \times 100$$

$$S (\%) = [C_i \times F]_{F2} / [C_i \times F]_{F1} \times 100$$

$$SF = [C_i / C_u]_{F1} / [C_i / C_u]_{F2}$$

여기서, F : 유량(ml/hr)  
 C<sub>i</sub>, C<sub>u</sub> : 각 원소의 농도 및 U의 농도 (Bk/l 또는 mole/l)  
 아래첨자 F1, F2 및 P1, P2 는 각각 MS-1 및 MS-2에 공급되는 주입용액과 생성물의 흐름을 의미한다

### 3. 실험 결과 및 토의

#### 3.1. 회분식 추출

Table 2는 전 연구[6, 7]에서 고려하지 않은 Am, Np, Tc, La, Ce, Y, Pd, Rh, Ba, Rb, Ni 등의 단일성분계 용액을 대상으로 30% TBP에 의한 분배계수(distribution coefficient : 유기상의 농도/수용상의 농도) 및 그 때의 추출율(유기상의 농도/(유기상의 농도+수용상의 농도)×100)을 나타내었다. 이 때 각 원소의 초기 농도는 모의 용액에서 설정한 농도를 기준으로 하였으며, 근본적으로 U, Np, Tc 및 Zr을 제외하고는 추출성이 없음을 알 수 있다.

#### 3.2. 연속식 추출

##### 3.1.1. 질산 추출

본 MS는 구동부분이 배제된 공압식의 추출 장치로서, 이의 성능시험 및 운전효율(operation efficiency : (주입농도 - 출구 농도)/(주입농도 - 평형농도)×100)을 측정하기 위하여 2.1 M의 질산용액을 대상으로 TBP에 의한 추출 특성을 보았다.

TBP에 의한 질산의 추출 반응은 다음과 같이 알려져 있으며[10],



여기서 밑줄은 유기상을 의미한다.

Fig. 2에는 MS-1의 조건에서 추출시간 변화에 따르는 추출상(raffinate) 내 질산농도 변화를 나타내었는데 약 2시간 정도에서 정상상태(steady-state)에 도달함을 알 수 있다. 그러므로 MS 내 최적의 수력학적 운전조건에 도달하기 위하여 그리고 정치조 내의 경계 수위(interface level)를 조절하기 위하여, 모의용액을 직접 주입하는 대신에 2.1 M HNO<sub>3</sub>을 우선 주입하여 약 2시간 이상 공운전(blank test)을 수행한 후, 모의용액을 공급하여 실제 운전을 수행하여야 한다.

Fig. 3은 조업 10시간 후, MS의 각 bank에서 측정된 수용상과 유기상에서의 질산농도와 조업효율을 0.95로 하여 STAT92 코드

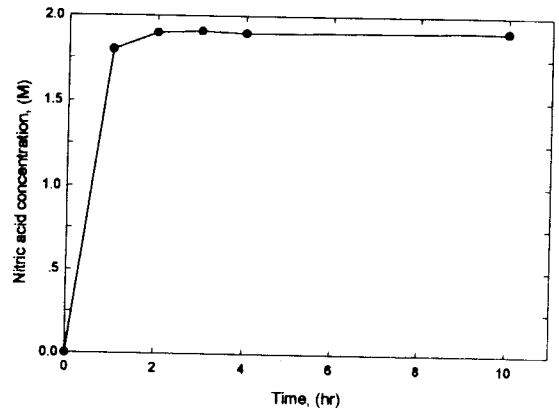


Fig. 2. HNO<sub>3</sub> concentration in the raffinate phase with extracting time at the operation condition of MS-1.

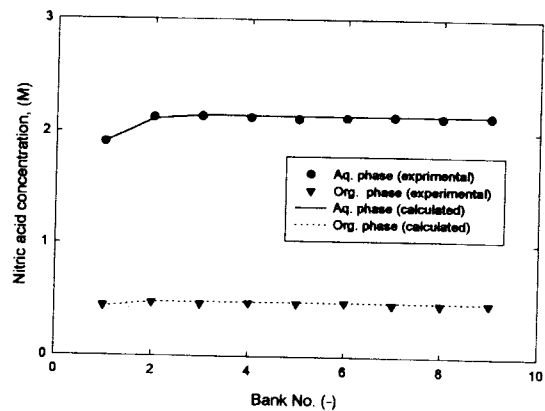


Fig. 3. Comparison of HNO<sub>3</sub> concentration of aqueous and organic phase calculated by simulation on the operation efficiency of 0.95 with experimental data after operation of 10 hrs. (Initial HNO<sub>3</sub> concentration : 2.1 M).

[11]에 의해 계산된 값을 서로 비교한 것으로 실험치와 계산치가 거의 일치됨을 알 수 있으며, 이로서 본 MS의 운전 효율은 95% 정도로 거의 이상혼합(ideal mixing)에 근접함을 알 수 있다.

##### 3.1.2. 각 원소의 추출 거동

Table 3에는 정상상태(15시간 조업 후)의 MS-1 및 MS-2에서 각 원소의 추출율과 역추출율을 나타내었다.

우선 MS-1의 유기상에 추출된 Am 및 RE(Y 포함)원소를 고찰하면 전 연구[6]에 의해 예측한대로 0.9% 미만이 TBP에 추출되고, 모두 추출상에 존재하고 있음을 알 수 있다. 특히 산화가 상태가 3가인 Am과 RE가 함께 추출되지 않은 것은 이들 원소의 유사한 화학적 성질 및 TBP에 대한 3가 금속이온의 분배계수 값이 0.01 이하로 매우 작은데 기인하는 것으로, 이는 Am 및 RE를 U으로부터 효과적으로 분리할 수 있음을 나타내는 것이다.

반면에 U의 경우 질산용액에서는 주로 U(VI)로 존재하며, 지금까지 잘 알려진 다음과 같은 반응식에 의거 약 99.2%가 추출되었다.



11성분계 용액을 대상으로 동일 조건에서 회분식으로 수행한 전 연구 결과[6] 즉, Nd나 Fe와 같은 공존원소의 영향으로 인하여 U이 약 80% 정도만이 추출된다는 것을 넘어서 매우 향상된 것으로,

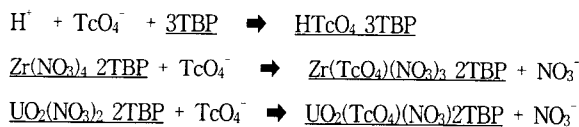
Table 3. Extraction Yields, Stripping Yields, and Relative Distribution Ratios of Various Elements at Steady State (unit : %)

Element	Extraction yield of MS-1	Stripping yield of MS-2	Relative distribution ratio		
			MS-1		MS-2
			Raffinate	U product	
Am	0.1	99.9	99.9	0.1	-
Np	32.1	99.4	67.9	31.9	0.3
U	99.2	99.9	0.8	99.1	0.1
Eu	0.9	99.9	99.1	0.9	-
La	0.3	99.9	99.7	0.3	-
Ce	0.4	99.9	99.6	0.4	-
Nd	0.1	99.9	99.9	0.1	-
Y	0.6	99.9	99.4	0.6	-
Tc	99.9	99.6	0.1	99.5	0.5
Pd	3.8	68.4	96.2	2.6	1.2
Rh	0.2	99.9	99.8	0.2	-
Cs	0.1	99.9	99.9	0.1	-
Sr	0.1	99.9	99.9	0.1	-
Ba	0.1	99.9	99.9	0.1	-
Rb	0.2	99.9	99.8	0.2	-
Fe	0.1	99.9	99.9	0.1	-
Ni	0.2	99.9	99.8	0.2	-
Mo	1.3	76.9	98.8	1.0	0.3
Zr	0.8	99.9	99.2	0.8	-

다만 연속추출에 의한 장치 특성에 기인하는 것 같다.

Np의 경우 약 32.1% 정도가 U과 공추출되었는데, 이는 질산용액에 존재하고 있는 Np(IV) 및 Np(VI)가 추출된데 기인한다. 일반적으로 Np은 고산도 질산용액(약 3M~4M 이상)에서는 불균등화(disproportionation) 반응에 의거 주로 Np(IV) 및 Np(VI)로 존재하는데 반하여, 저산도 질산용액(약 2M 이하)에서는 Np(IV), Np(V) 및 Np(VI) 등 다양한 산화 상태 존재하고 있다. 특히 Np(V)는 어떠한 추출제에 의해서도 추출율이 매우 낮은 것으로 알려져 있으며, TBP에 의한 추출율은 Np(VI) > Np(IV) >> Np(V)의 순으로[12], Np(V)의 추출성을 향상시키기 위해서는 Np(VI)로 산화시키거나, Np(IV)로 환원하여 분리해야 하는 것으로 고찰되고 있다. 상기 결과는 질산농도, 조업 온도 및 공존하고 있는 U의 함유량에 따라 Np의 산화 상태에 따른 존재비가 다소 다르지만, 2M의 질산용액에서 Np(V)의 함유비가 약 70~80% 임을 고려할 때[13] 유사한 결과이다.

한편 Tc은 반감기가  $2.13 \times 10^5$ 년인 백금족원소의 장수명 핵종으로, 질산매질에서는  $TcO_4^-$  이온 상태, 즉 Tc(VII)로 존재하며[14], 회분식 추출의 결과 Tc의 분배계수가 약 0.33 임을 고려할 때 일부가 추출될 것으로 추측하였는데 약 99.9%의 Tc이 U과 같이 공추출되었다. 이는 예상하지 못한 결과로서 다성분계 용액(U, Pu, Zr, Tc 등 함유)을 대상으로 하여 수행한 Kolarik 등의 결과[15]와 유사한 경향으로 다음과 같은 반응에 의해 Tc이 Zr(IV) 또는 U(VI)와 착물(complex)을 형성하여 추출된 데 기인하는 것 같다[16, 17]. 향후 Zr 및 U의 함유농도 변화에 따르는 Tc의 추출능을 정량화할 필요가 있다.



기타 Tc을 제외한 다른 PGM 및 FP 원소들이 약 1~4% 범위에서 U과 같이 공추출되었으나, 이는 용매추출 공정 전반에 있어서 별 영향을 끼치지 못하는 미미한 수준이다. 다만 FP 원소들 중에서 Zr의 경우는 회분식 단일성분계에서도 약 8.3%의 추출율을 보이고 있고, 또한 Tc과 착물을 이루어 유기상으로 추출되었음에도 불구하고 거의 모두가 추산상에 존재하고 있다. 이는 아마도 Zr과 Tc이 추출단계에서 U(VI)보다 Zr(IV)에 강력하게 착물을 형성한 후, 다시 U과 치환되어 수용상으로 역추출된데 기인하는 것으로 사료되며, 이의 정확한 원인 규명에 대한 연구가 요구된다.

3.1.3. 역추출

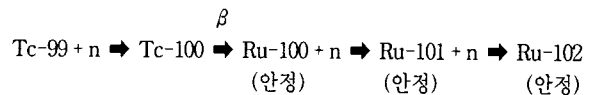
U을 역추출하기 위한 MS-2에서 각 원소의 역추출율은 Pd과 Mo를 제외하고는 모두 99.4% 이상이 수용상으로 역추출 되었음을 알 수 있다. 이는 0.01M 질산용액에서 30% TBP에 대한 각 원소의 분배계수 값이 매우 작는데 기인한다. Pd과 Mo의 경우 분배계수가 0.001 이하임을 고려할 때[9] 거의 모두가 역추출되어야 함에도 불구하고 각각 68.4%, 76.9% 만이 역추출되었다. 이는 분석 시 오차에 기인된 것으로 사료되지만, 존재량 측면에서 볼 때 잔존 U 제거 공정에 별 영향을 끼치지 못하는 아주 미미한 수준이다.

이상의 결과로부터 초기 주입용액의 농도를 100으로 기준하여 MS-1의 추산상, 그리고 MS-2의 U 생성물 및 유기상에 각각 분포하고 있는 각 원소의 상대분배비(relative distribution ratio)를 Table 3에 나타내었다. U 생성물에 약 99.1%의 U과 99.5%의 Tc 및 31.9%의 Np이 함께 분포되어 있어, 방사성 폐액 내에 존재하는 장수명 핵종을 제거한다는 차원에서는 기 설정한 공정이 별 문제가 없음을 확인할 수 있다. 다만 Np이 추산상과 U 생성물에 약 7:3의 비율로 분배되어 존재하고 있으므로 방사성 핵종의 확산방지 측면에서 이를 한 공정에서 일괄적으로 처리할 수 있는 공정 개선이 요구된다.

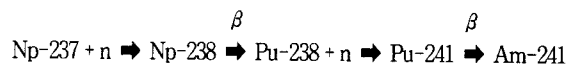
3.3. 공정 개선

본 연구는 Fig. 4와 같은 균분리 공정의 개념을 갖고 수행한 것으로, TBP에 의한 잔존 U 제거 공정을 평가하기 위하여 U 관점에서 각 원소의 분리계수를 Table 4에 나타내었다. Np과 Tc은 U과 거의 분리할 수 없음을 알 수 있고, 이 핵종을 제외한 기타 원소들은 소멸처리시 요구하는 100 이상의 분리계수를 갖고 있어[18], 공정상에서 별 영향이 없을 것으로 판단된다.

그러나 균분리의 최종 목표는 분리해낸 장수명 핵종을 원자로나 가속기 등을 이용하여 단반기 핵종이나 안정 핵종으로 소멸처리하는 것으로, Tc은 U, Np과는 소멸처리시키는 방법이 매우 상이하여 서로 구분하여 소멸처리를 시켜야 한다. 즉, Tc의 소멸처리는 중성자 포획반응을 통하여 다음과 같이 안정 핵종으로 핵변환하며, 또한 열중성자 영역에서 고속중성자 영역보다도 수백 또는 수십 배에 달하는 상당량의 포획단면적을 가지므로 열중성자 영역에서 조업된다[19].



반면에 Np은 열중성자 영역에서는 다음과 같은 반응으로 새로운 장수명 핵종을 다시 생성하게 되므로, 소멸처리 관점에서는 중성자 포획단면적만을 늘려서는 안되고, 포획단면적과 핵분열 단면적의 비를 고려하여 고속중성자 영역에서 소멸처리를 시키는 것으로 알려져 있다[20]. U의 경우도 같은 경향이다.



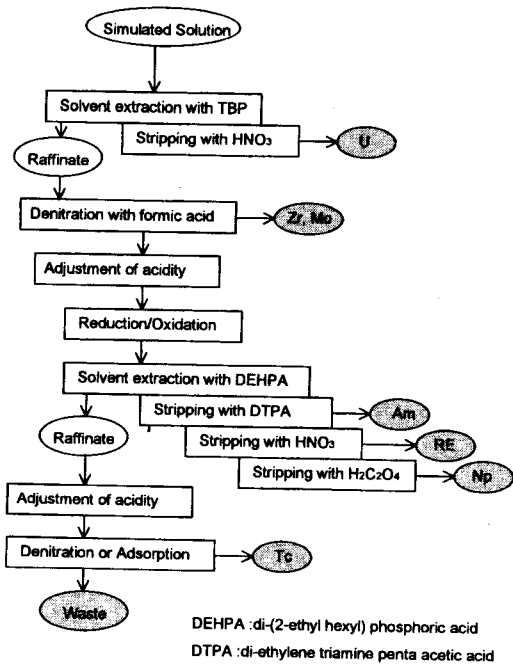


Fig. 4. Initial flowsheet concept for the partitioning process of long-lived nuclides.

Table 4. Separation Factor of Each Element with Respect to U Product

Element	Separation Factor	Element	Separation Factor
Am	$1.43 \times 10^3$	Cs	$1.99 \times 10^3$
Np	3	Sr	$7.26 \times 10^2$
U	1	Ba	$6.68 \times 10^2$
Eu	$1.14 \times 10^2$	Rb	$9.12 \times 10^2$
La	$3.03 \times 10^2$	Fe	$9.96 \times 10^3$
Ce	$2.62 \times 10^2$	Ni	$4.76 \times 10^2$
Nd	$9.95 \times 10^3$	Mo	$1.04 \times 10^2$
Y	$1.59 \times 10^2$	Zr	$1.17 \times 10^2$
Tc	1		
Pd	$3.87 \times 10^1$		
Rh	$9.12 \times 10^2$		

그러므로 장수명핵종을 분리한다는 차원에서는 앞에서 언급한 것과 같이 기 설정한 공정이 별 문제가 없으나, 향후 이를 소멸처리하기 위해서는 상기 핵종을 상호분리할 수 있는 공정 개선이 필요하다. 그러므로 본 연구에서는 Fig.5와 같은 새로운 공정을 제시하였다.

이 공정은 장수명 핵종의 확산 방지 측면에서 우선 Np를 선택적으로 산화/환원하여 모두 Np(VI)로 변화시킨 후, TBP에 의해 U, Np 및 Tc를 전부 추출한다. 그리고 추출된 이 핵종들은 질산 농도 변화에 따른 분배계수의 차를 이용하여 강 질산용액으로 Tc만을 우선 수용상으로 역추출시킨 후, U과 Np를 같이 회수하던지 또는 산화가 상태를 변화시키면서 U과 Np를 개별분리하는 것이다. 이는 DEHPA 추출 시 추천상에 남아있는 용액을 대상으로 하여 산도를 조정 한 후 탈질법이나 흡착법에 의해 Tc를 분리하고, Np은 DEHPA의 3차 역추출 시 분리하려던 Fig. 4의 개념을 한 단계 향상시킨 것으로 방사성 폐액의 발생량을 감소시키고 균분리

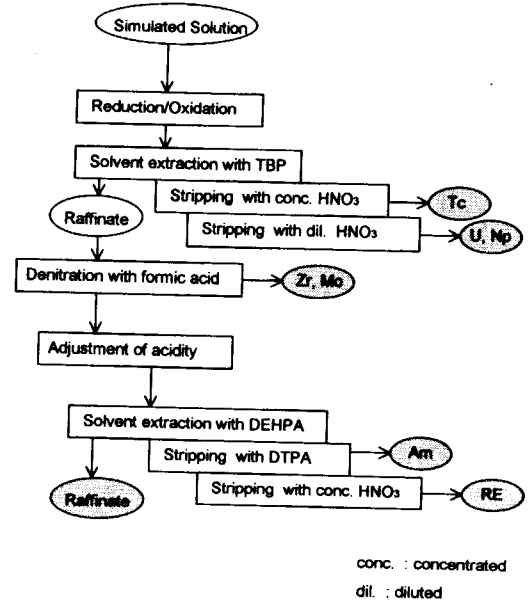


Fig. 5. Modified flowsheet for the partitioning process of long-lived nuclides proposed in this study.

공정을 비교적 간단하게 구성할 수 있는 장점이 있다. 그러나 본 연구에서 제안된 공정의 타당성을 입증하기 위해서는 실제 엔지니어링 관점에서의 추가적인 연구가 요구된다.

#### 4. 결 론

TBP에 의한 잔존 U 제거 공정에 의해 방사성 모의용액으로부터 균분리 공정의 관심 대상 핵종인 MA들을 U로부터 효과적으로 분리할 수 있었다.

초기 주입용액 농도를 기준으로 하여 U, Np, 및 Tc의 추출율은 각각 99.2%, 32.1%, 및 99.9%, 기타 원소들은 1~4% 정도 추출되었다. U의 경우 회분식에서 얻어진 결과 즉, 공존원소의 영향으로 U의 추출율에 한계가 있다는 것을 초월한 것으로, 다만 연속추출에 의한 장치 특성에 기인하는 것 같다. 그리고 Np의 추출을 저하는 질산매질에서 존재하는 다양한 산화 상태에 기인하며, Tc의 경우는 Tc이 공존하고 있는 Zr 또는 U과의 착물 형성에 의해 추출율이 증가된 것으로 사료된다. 한편 유기상으로 추출된 거의 모든 원소들은 0.01 M의 질산에 의해 99.4% 이상이 수용상으로 역추출되었다.

상기의 결과로부터 Np이 추천상과 U 생성물로 분배되어 존재하고 있으므로 방사성 핵종의 확산방지 측면에서 일괄 처리가 요구될 뿐, 장수명핵종(U, Np, Tc 등)을 분리한다는 차원에서는 TBP에 의한 잔존 U 제거 공정은 별 문제가 없다. 그러나 향후 이를 소멸처리나 가속기 등을 이용하여 소멸처리하기 위해서는 U, Np 및 Tc의 소멸처리 방법이 서로 상이하여, 상기 핵종을 개별적으로 분리하거나 또는 Tc만을 따로 분리하여야 한다. 그러므로 본 연구에서 이를 위한 새로운 분리 공정을 제시하였으며, 제안된 공정의 타당성을 입증하기 위해서는 추후 실제 엔지니어링 관점에서의 추가적인 연구가 필요하다.

#### 참 고 문 헌

1. P. W. Cains, J. A. C. Marples and D. Walmsley, "A review

- of alternative waste forms and processes for future solidification of HLLW waste", AERE/R 1130(1986).
- R. P. Bush and A. L. Mills, "Some implication of the partitioning of actinides from HLLW", 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 HLLW 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 (1981), IAEA.
  - K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and H. S. Park, *J of Korean Ind and Eng. Chemistry*, **6**, 102(1995).
  - K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and H. S. Park, *J of Korean Ind and Eng. Chemistry*, **6**, 397(1995).
  - K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and H. S. Park, *Sep. Sci. and Tech.*, **30**, 3351(1995).
  - W. W. Schulz, et al., "Science and Technology of Tributyl Phosphate", CRS Press, Florida, (1990).
  - M. Benedit and T. H. Pigford, "Nuclear Chemical Engineering," 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill Book Co. (1981).
  - V. S. Vlasov, "Computer programs for calculation of the cascade of mixer-settler," personnel communication, (1995).
  - H. Escure, D. Gourisse and J. Lucas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1871(1971).
  - Y. Morita and M. Kubota, "The recovery of Np (Literature Survey)," JAERI-M 84-043(1984).
  - J. P. Adloff, K. H. Lieser, D. J. Pruet, A. P. Wolf, et al., "Radiochemica Acta - International Journal for chemical aspects of Nuclear Science and Technology," R. Oldenbourg Verlag, Munchen, Germany, 63, (1993).
  - Z. Kolarik and P. Dressler, *Solvent Extr. and Ion Exch.*, **7**, 625(1989).
  - D. J. Pruet, "The solvent extraction of heptavalent Tc and Re by TBP," ORNL/TM-8668(1984).
  - T. N. Jassim, J. O. Liljenzin, R. Lundqvist and G. Persson, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**, 405(1984).
  - C. Apostolidis, J. P. Glatz, R. Molinet, et al., "Recovery of MA from irradiated SUPERFACT fuels," Global 1995, Versailles, France, 2, 1027(1995).
  - 安成弘 等, "消滅處理 研究 現況," 日本原子力學會, (1994).
  - J. Tommasi, M. Delpech, et al., "nuclear Science Technology," Part III, EUR-17485(1996).