

Evaluation of co- and Sequential Separation for Tc, Np and U by a (TBP-TOA)/n-dodecane-HNO₃ Extraction System

(TBP-TOA)/n-dodecane-HNO₃ 추출 계에 의한 Tc, Np, U의 공추출
및 순차분리 평가

Eil-Hee Lee, Jae-Kwan Lim, Dong-Yong Chung, Han-Beom Yang and Kwang-Wook Kim
Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

nehlee@kaeri.re.kr

이일희, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received March 27, 2007 / Approved April 30, 2007)

Abstract

This study was performed to evaluate the co- and sequential separation of Tc, Np and U from the simulated multi-component HLW solution by a TBP (tributyl phosphate)-TOA (tri- octyl amine)/NDD (n-dodecane)-HNO₃ extraction system. An optimal condition of (30 % TBP- 0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃ was selected by taking account of a prevention of the 3rd phase and effects of concentration of TBP, TOA and nitric acid on the co-extraction of Tc, Np and U. In that condition, the extraction yields were 81 % (Tc), 85 % (Np), less than 9 % (Am and RE elements), about 8 % (Pd), and less than 5 % (other elements) so that the system developed for the co-extraction of Tc, Np and U was proved to be available. For that, however, more than 99 % of Zr was found to be pre-removed. The co-extracted Tc, Np and U were sequentially separated in order of Tc (stripping agent : 5 M HNO₃) → Np by reductive stripping (reductive-stripping agent : 0.1 M AHA) → U (stripping agent : 0.01 M HNO₃), and then their separation factors were evaluated. At these conditions, 95 % of Tc, 98 % of Np and 99 % of U could be recovered in each step.

Keywords : Tc, Np, U, TBP, TOA, Solvent extraction, REDOX, Selective stripping.

요 약

본 연구에서는 다성분의 모의 HLW 용액으로부터 (TBP-TOA)/NDD-HNO₃ 혼합추출 계에 의한 Tc, Np, U의 공분리 및 이의 순차 분리 적용 가능성을 평가하였다. 우선 제 3상 방지 및 TBP,

TOA, 질산 농도 등이 Tc, Np, U의 공분리에 미치는 영향 등을 고려하여 최적 조건으로 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃ 계를 선정하였다. 이때 추출율은 Tc (81 %), Np (85 %), U (93 %), Am/RE 원소 (9 % 이하) Pd (약 8 %), 기타 원소 (5 % 이하)로 Tc, Np 및 U의 공분리는 매우 우수하였으나, 조업 측면에서 Zr의 선 제거 (약 99 % 이상)가 요구되었다. 그리고 공추출된 Tc, Np 및 U를 Tc (역추출제 : 5 M HNO₃) → Np 환원 (역추출제 : 0.1 M AHA) → U (역추출제 : 0.01 M HNO₃)의 순으로 순차 분리하여 각각의 분리계수를 평가하였으며, 이때 Tc은 95 %, Np은 98 %, U은 99 %를 회수할 수 있었다.

중심단어 : 테크네튬, 넵투늄, 우라늄, TBP, TOA, 용매추출, 산화/환원, 선택적 역추출.

I. 서 론

HLW (high-level radioactive waste, 통상 2~4 M 질산매질) 내에 함유되어 있는 장수명 핵종 ⁹⁹Tc (반감기=2.13×10⁵년)은 TcO₄⁻인 VII가로 존재하고 있는데 반하여, ²³⁷Np (반감기=2.14×10⁶년)은 질산 농도 2 M 이하에서는 주로 V가로, 3 M 이상에서는 불균 등화 반응에 의거 IV/VI가 등이 공존한다고 발표되고 있다. Np의 산화가 상태에 따른 추출능은 Np(VI), Np(IV)은 추출이 잘되지만, Np(V)의 경우는 어떠한 추출제를 사용하여도 추출력이 매우 낮아 Np(VI)이나 Np(IV)로 산화 또는 환원시켜야 한다. 그리고 Tc과 Np은 방사성 독성이 크고 다른 장수명 핵종들 보다 지하에서의 핵종이동이 빠르기 때문에 우선적으로 분리해야 할 핵종으로 권고되고 있다. 한편 U은 핵분열성 물질로 HLW 내에 무시 못 할 정도의 양으로 잔존하고 있어 HLW의 방사성 독성 감소를 위한 소멸처리 시 선 제거가 필요하고 거의 모두 UO₂²⁺인 VI가로 존재하고 있다.

Tc, Np 및 U의 분리법으로는 용매추출법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 등 여러 가지 방법이 제시되고 있으나 [1-2], 방사선에 대한 안정성이 입증된 TBP (tributyl phosphate)에 의한 용매 추출법이 주로 수행되고 있다 [3-6]. 지금까지는 U의 농도가 높은 영역 (약 0.1 M 이상)에서 U의 정제도를 향상시키는 차원에서 주로 연구가 수행되었을 뿐, 본 연구에서 고려하고 있는 것과 같이 U이 상대적으로 매우 적은 양 (약 10⁻³ M) 이 존재하는 경우의 연구는 매우 미미한 실정이다.

그리고 TBP에 대한 추출능은 VI>IV>V 순으로 [5], Np은 VI가로 산화시키면 U과 별문제 없이 공분리할 수 있다. 그러나 Tc의 경우는 2 M HNO₃, 30 % TBP/NDD (n-dodecane)에서 분배계수가 0.37 (추출율=27 %)로 [5,6] 매우 작아 연속식 다단 추출장치의 단 (stage) 수를 무한히 증가시켜도 TBP 단독으로는 99 %의 추출이 불가능하지만, U이나 Zr (zirconium) 이 다량 함유된 상태에서는 이들과 Tc이 착물을 형성하여 추출 상승을 유도하고 있다 [7,8]. 따라서 30 % TBP/NDD의 장점인 Np(VI), U(VI)의 추출율을 그대로 유지하면서 Tc의 추출율을 증진시킬 수 있는 30 % TBP/NDD에 소량의 TOA (tri-octylamine)를 첨가하여 Tc, Np 및 U을 분리하는 연구를 개발하였다 [9].

본 연구에서는 (TBP-TOA)/NDD 혼합추출 계에 의한 HLW 실 폐액 수준의 21성분 계 모의용액으로부터 Tc, Np 및 미량의 U만을 선택적으로 공추출시킨 후 이를 순차분리 시키는 분리 기술의 적용 타당성을 평가하기 위하여 우선 Tc, Np, U의 산화 공추출과 공추출된 유기상으로부터 강 질산에 의한 Tc의 역추출, AHA (acetohydroxamic acid)에 의한 Np의 환원 역추출 및 약 질산에 의한 U의 역추출 등을 각각 규명하였으며, 연속식 다단 추출장치 운전 시 요구되는 조업 조건 등을 고찰하였다.

II. 실험

가. 모의용액 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 Tc, Np과

U에, 산화가 III가의 MA(minor actinide)원소인 Am과 RE 원소 (Rare Earth elements)인 La, Ce, Nd, Sm, Eu, Y 등과, 고방열성 원소인 Cs, Sr, Ba 및 백금족 원소인 Ru, Pd과 마지막으로 용매추출 공정 전반에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 전이원소인 Mo, Fe에 Na, Ni 등이 함유되어 있는 총 21성분 계로 구성하였다. 용액 제조 시 사용된 모든 시약 (Mo를 제외하고는 모두 질산염 형태)과 Np의 산화/환원제로 각각 이용한 $K_2Cr_2O_7$ 및 AHA, 그리고 U의 역추출제로 사용한 질산 용액은 모두 시약급으로 정제 과정 없이 직접 사용하였다. 이들 시약은 U (Merck 제품)과 Mo (Junsei 제품)를 제외하고는 모두 Aldrich 제품이다. 그리고 ^{99}Tc , ^{237}Np 은 영국의 AEA Tech. 에서, ^{241}Am 과 ^{152}Eu 은 미국의 IPL (Isotope Product Lab.)에서 2 M 질산에 용해되어 있는 방사성 동위원소를 각각 구입하여 사용하였다. 모의 용액 내 각 원소의 농도 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of simulated multi-component HLW solution

		Simulated HLW [M]	JAERI's HLW [M]
U	U	8.28×10^{-3}	7.60×10^{-3}
MA	^{237}Np	1.54×10^{-3}	1.50×10^{-3}
	^{241}Am	1.21×10^{-5}	1.20×10^{-3}
RE 원소	La	1.30×10^{-2}	1.47×10^{-2}
	Ce	3.05×10^{-2}	3.30×10^{-2}
	Nd	3.58×10^{-2}	4.34×10^{-2}
	Sm	7.47×10^{-3}	8.60×10^{-3}
	Eu*	1.53×10^{-3}	1.90×10^{-3}
	Y	6.98×10^{-3}	8.40×10^{-3}
Cs-Sr군	Cs	3.20×10^{-2}	3.71×10^{-2}
	Sr	1.52×10^{-2}	1.65×10^{-2}
	Ba	1.82×10^{-2}	2.07×10^{-2}
백금족	^{99}Tc	1.48×10^{-2}	1.50×10^{-2}
	Re	1.13×10^{-2}	-
	Ru	2.20×10^{-2}	3.40×10^{-2}
	Pd	1.37×10^{-2}	1.80×10^{-2}
전이 원소	Na	6.57×10^{-2}	7.60×10^{-2}
	Ni	5.42×10^{-2}	6.00×10^{-2}
	Fe	3.55×10^{-2}	3.80×10^{-2}
	Mo	3.64×10^{-3}	6.90×10^{-2}
	Zr	2.43×10^{-2}	6.90×10^{-2}

* Eu : $Eu(1.53 \times 10^{-3} M)$ 와 $^{152}Eu(2.02 \times 10^{-5} M)$ 를 각각 측정하여 상호비교.

** (TBP-TOA)/NDD 적용 시 Zr 미포함.

나. 추출용매 제조

추출용매는 TBP (Junsei, 순도 99.5 %)와 TOA (Aldrich, 순도 98 %)를 희석제 NDD와 혼합하여 실험 조건에 맞는 질산용액과 평형상태가 되도록 진탕하여 선평형(pre-equilibration) 시킨다. 그런 다음 상 분리하여 유기상을 분리 여과지(Whatman, 1PS)로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다.

다. 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 상온에서 수행하였다. 공추출은 20 ml vial에 미리 제조된 21 성분 계의 모의 용액 (Np의 산화제로 0.005 M $K_2Cr_2O_7$ 함유)과 추출제인 (TBP-TOA)/NDD를 O/A(=유기상의 부피/수용상의 부피)의 비(ratio)를 1로 고정하여 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 그리고 역추출은 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO_3 추출 계에 의해 공추출된 유기상을 대상으로 하여, ① Tc의 역추출은 강 질산 용액을, ② Np의 역추출은 환원제인 AHA를, ③ U의 역추출은 약 질산 용액을 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 그런 다음 이를 온도와 시간조절기가 부착된 진탕기 (dry air bath shaker, 국제과학, model : 36-sin-100)을 이용하여, 추출 및 역추출 모두 60분간 진탕하여 완전히 평형이 이루어지도록 하였다. 완전 평형에 도달 한 후 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속 이온의 농도를 분석하였다. 이때 유기상에 있는 금속 이온의 농도는 물질 수지식에 의해 계산하였다.

라. 분석

방사성 동위원소인 ^{237}Np , ^{241}Am , ^{152}Eu 은 MCA (Multi-Channel Analyzer, Model : OXFORD TENNELEC TC 702, HP-Ge detector)에 의해, ^{99}Tc 는 LSC (Liquid Scintillation analyzer, Packard, Model: 2500TR/AB)를 이용하여 각각의 농도를 분석하였고, Cs의 농도는 A.A (Atomic Absorption spectrophotometer, Perkin Elmer, Model : 3100)를 사용하여, 기타 나머지 모든 원소는 ICP (Inductively Coupled Plasma spectrophotometer, Model : ISA Jobinyon JY 38 Plus)를 이용하여 농도를 분석하였다. 그리고

수용상 내 질산 농도는 0.1 N NaOH를 적정용액으로 이용하여 자동 적정 분석기 (model : Metrohm 716 DMS Titrino)로 분석하였다. 한편 추출율 및 역추출율은 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 금속 원소의 농도를 분석하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{추출율 (\%)} &= 100 \times D / (1+D) \\ \text{역추출율 (\%)} &= 100 - \text{추출율 (\%)} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1)$$

여기서 D는 금속원소의 분배계수(distribution coefficient)로 $C_{Org.}/C_{Aq.}$ 의 비로 나타내며 $C_{Org.}$ 및 $C_{Aq.}$ 는 각각 유기상 및 수용상에서의 금속 원소의 농도(mol/L)이다.

III. 실험 결과 및 고찰

가. 제 3상 형성

Table 2는 (30 % TBP-x % TOA)/NDD-1 M HNO₃계에서 Zr 농도 변화에 따르는 제 3상 형성 유무를 육안으로 관찰한 결과로, O으로 표시한 곳이 제 3상이 형성된 영역이다. (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃ 계의 경우 Zr의 농도를 ~10⁴ M 이하로 조정하여야 한다. 실제 HLW 내 Zr의 농도가 ~10² M임을 고려하여 볼 때 99 % 이상이 제거되어야 할 것

Table 2. Formation conditions of the 3rd phase with concentration of Zr in (30 % TBP-x % TOA)/NDD-1M HNO₃ system

TOA [%]		0	0.1	0.3	0.5	1
Zr	1.0 × 10 ⁵	X	X	X	X	O
	1.0 × 10 ⁴	X	X	X	O	O
[M]	1.0 × 10 ³	X	X	O	O	O
	1.0 × 10 ²	X	O	O	O	O

같다. 반면에 30 % TBP/NDD-1 M HNO₃계에서는 어떠한 제 3상도 형성되지 않았다.

나. 질산 추출

Fig. 1은 (30 % TBP-x % TOA)/NDD 계에서 수용상 내 초기 질산농도 변화에 따른 유기상에서의 질산 농도로서 질산 농도 증가에 따라서 추출이 증가하고 있다. 이는 TBP 및 TOA에 의한 질산 추출이

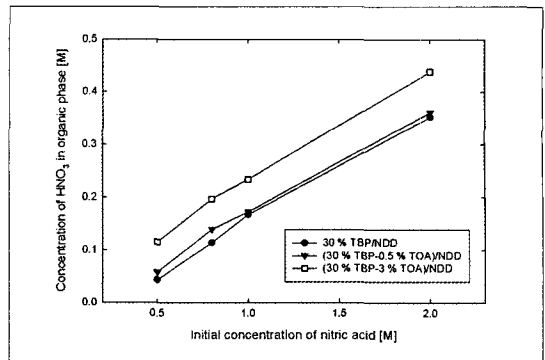
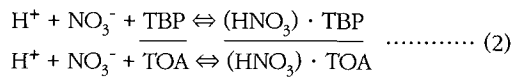


Fig. 1. Nitric acid concentration of organic phase in (30 % TBP-x % TOA)/NDD system.

[H⁺] 이온 농도 증가에 따라 증가하는 각각 다음과 같은 식에 기인한다 [5,10]. 여기서 밑줄은 유기상을 나타낸다.



그리고 TOA를 첨가하는 경우가 TBP 단독 보다 추출이 많은데 이는 TOA에 의한 질산 추출이 첨가되어 나타나는 것으로 보인다. 이와 같은 결과로부터 수용상 내 질산 농도를 일정하게 유지시켜주기 위해서는 추출 시험에 앞서 질산과 충분히 선평형시켜야 된다.

다. Tc, Np 및 U의 공추출

① 질산 농도 영향

Fig. 2-(a), (b)는 각각 30 % TBP/NDD 및 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD에 의한 수용상 내 질산 농도 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. 우선 Tc의 추출을 보면 30 % TBP/NDD 경우 질산 농도 0.8 M 이하에서는 질산 농도 증가에 따라 추출율이 증가하다가 1 M 이상에서는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 질산 농도와 해리상수의 비로 수용상 내 질산 농도 0.5 ~0.8 M에서는 추출율이 최대치에 도달하였다가 이후에는 급격히 감소한다는 Pruett 등과 Jassim 등의 결과 [6,8]와 일치한 경향이다. 반면에 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD의 경우는 질산 농도 증가에 따라 감소하고 있다. 이는 Tc이 식(3)으로 추출된 데 기인

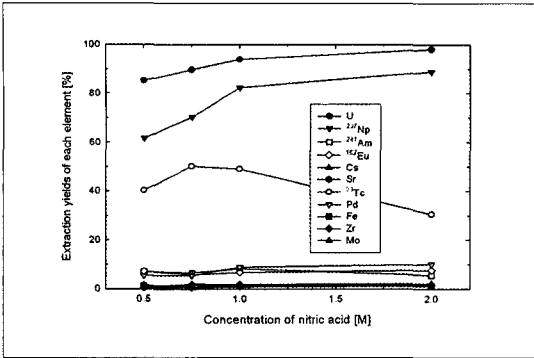


Fig. 2-(a). Extraction yields of each element with concentration of nitric acid in 30 % TBP/NDD-x M HNO₃ system.

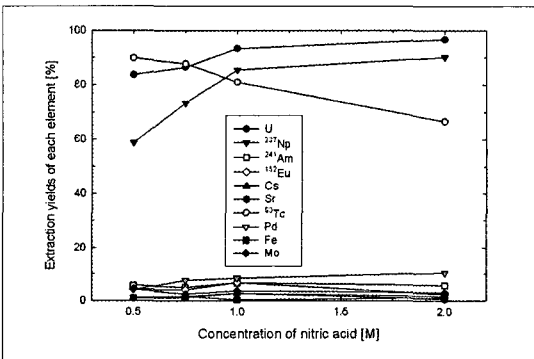
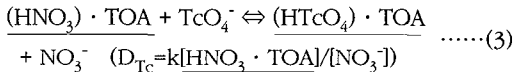


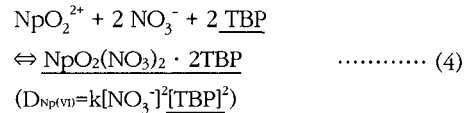
Fig. 2-(b). Extraction yields of each element with concentration of nitric acid in (30 % TBP- 0.5 % TOA)/NDD-x M HNO₃ system.

한다 [3].



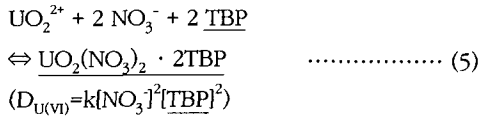
즉, 질산 농도 증가에 따라 식(2)의 $[\text{HNO}_3 \cdot \text{TOA}]$ 가 증가하여 Tc의 추출율을 증가시킬 수 있는 요인도 있으나, 이 보다는 질산농도 증가에 따른 $[\text{NO}_3^-]$ 농도가 더 크게 증가하여 추출율이 감소한 것으로 보인다. 이런 현상은 질산 농도 1 M까지는 거의 질산 농도의 1승에 비례하여 감소하다가 2 M 이상에서는 상당량의 질산이 TOA에 추출되어 즉, Tc의 추출에 이용될 TOA의 자유 농도(free concentration)가 상대적으로 많이 감소하여 추출율이 질산 농도의 2~3승에 비례하여 급격히 감소한다는 결과 [3]와 일치하고 있다.

Np의 추출은 TBP 및 TOA에 의한 Np의 추출능이 각각 $\text{Np(VI)} \gg \text{Np(IV)} \gg \text{Np(V)}$ 및 $\text{Np(IV)} \gg \text{Np(VI)} \gg \text{Np(V)}$ 의 순으로 알려져 있으나 [5], 질산 농도 1 M의 본 실험 계 경우 Np이 주로 Np(V)로 존재하여 추출이 거의 일어나지 않았다. 이는 질산 농도 1 M에서 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 의 비가 0.04 이하로 Np(V)가 96 % 이상 존재한다는 Tanaka 등의 결과 [11]와 유사하며, 질산 농도 1 M에서 Np(V)의 분배계수가 0.008 (30 % TBP/NDD) 정도임을 고려할 때 [5] 당연한 결과이다. 그러므로 Np은 Np(VI)이나 Np(IV)로 산화나 환원시켜야 하는데 본 연구에서는 표준 환원전위 (standard reduction potential)가 1.33 V (SHE)인 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 로 Np을 산화시켰으며, 이때 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ 의 표준 환원전위는 1.14 V (SHE)로 Np(V)을 Np(VI)으로 신속하게 산화시킬 수 있었다 [13]. 그리고 Np을 제외한 모든 원소의 표준 환원전위는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 1.33 V (SHE) 보다 매우 작아 Np의 산화제 첨가 유무에 거의 영향을 받지 않았다. Np의 산화 추출은 Tc과는 다르게 30 % TBP/NDD 및 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD 계 모두 질산 농도 증가 (NO_3^- 농도 증가)에 따라 증가하고 있다. 이는 Fig. 3의 TOA 농도 변화에 따른 Np의 추출율이 $87 \pm 2\%$ 로 거의 변화하지 않는 것으로 보아 Np의 산화 추출이 TBP에 의해 주도되는 식(4)에 기인하는 것 같다.



한편 TBP 및 TOA에 의한 U의 추출능은 Np의 추출능과 동일한 순서로 질산 농도 1 M의 본 실험 계에서는 모두 UO_2^{2+} 의 VI가 존재하고 있다 [5]. U의 추출 또한 Tc과는 추출 거동이 다르지만, Np(VI)와는 산화가 상태가 동일하여 유사한 추출 거동을 보이고 있다. 추출의 차이점으로는 U이 Np보다 다소 높은 추출율을 보이고 있다는 점이다. 이는 TBP에 대한 추출능이 UO_2^{2+} NpO₂²⁺으로 U-TBP 간의 친화력이 Np-TBP의 친화력 보다 상대적으로 강함에 기인하는 것으로 판단된다 [3,4,9]. 그리고 30 % TBP/NDD 및

(30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD 계 모두 질산 농도 증가 (NO₃⁻ 이온 농도 증가)에 따라 U의 추출율이 증가하고 있다. 이는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 TOA 농도 변화에 따른 U의 추출율이 89±2 %로 거의 변화하지 않아 U(VI) 또한 Np(VI)과 같이 TBP에 의해 주도되는 식(5)의 추출 반응에 기인한다.



한편 Tc, Np 및 U를 제외한 기타 Am, RE 원소, Cs-Sr군, 백금족 원소, 전이원소 등은 TBP 및 TOA에 대한 분배계수 값이 본질적으로 적어 [5,10,14] 질산 농도 1 M에서 모두 10 % 이하로 공추출 되었다. 이는 실제의 연속식 다단 추출장치를 이용한 공추출 작업 시 세정 (scrubbing) 과정을 통해 충분히 제거할 수 있어, 이들 핵종이 미치는 영향은 거의 없을 것으로 보인다.

② TOA 농도 영향

Fig. 3은 (30 % TBP-x % TOA)/NDD-1 M HNO₃ 계에서 TOA 농도 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. Tc의 경우 TOA의 농도 증가에 따라 급격히 증가하며 TOA가 첨가되지 않은 상태에서는 약 50 %가 추출되는 데 반하여 3 % TOA에서는 약 98 % 추출되고 있다. 이는 식(2)에서 보는 바와 같이 TOA 농도 증가에 따라 [HNO₃ · TOA]가 증가하고 식(3)의 NO₃⁻ 이온 농도는 일정하여 추출율이 증가된 것으로 판단된다. Np 및 U의 경우는 각각 87±2 %, 89±2 %로 실험 오차 범위에 있어 TOA의 농도 영향은 거의 없는 것 같으며 이들의 추출이 TBP에 의해 주도됨을 알 수 있다. 한편 백금족 원소인 Pd를 제외한 기타 Am, Eu, Cs, Sr 등은 TBP 및 TOA에 대한 이들의 분배계수가 작아 3 % TOA에서도 10 % 이하가 추출되었으나, Pd은 약 16 % 추출되어 이의 공추출 억제를 위해 TOA의 농도는 약 0.5%로 유지하는 것이 효과적일 것으로 보인다.

③ TBP 농도 영향

Fig. 4는 (x % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃ 계에서 TBP 농도 변화에 따르는 각 원소의 추출율이

다. Tc, Np 및 U의 경우 모두 TBP 농도 증가에 따라서 추출율이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있다. 40 % TBP에서 Tc, Np 및 U은 각각 84 %, 89 %, 97 % 정도가, Am, Eu, Pd, Mo 등은 9~13 % 정도가 기타 핵종은 5 % 이하가 공추출 되었다. 이는 TBP 농도 증가에 따라 유기상 내 추출제의 자유 농도가 증가한데 기인한 것으로 같은 농도의 추출제에서 O/A 비를 증가 시켜 주는 것과 같은 효과를 나타낸다. TBP의 농도 증가는 Tc, Np 및 U 이외에 다른 핵종들의 공추출을 유발하므로 기타 핵종이 모두 10 % 이하로 공추출 되는 30 % TBP가 적당할 것 같다.

④ 공추출

Fig. 5는 TBP/NDD-1 M HNO₃ 및 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃ 추출 계에서 공추출한 각 원소의 막대 그래프이다. 최적의 추출 조건은 실제 HLW의 처분 시 잠재적 위험성을 최소화하기 위해서

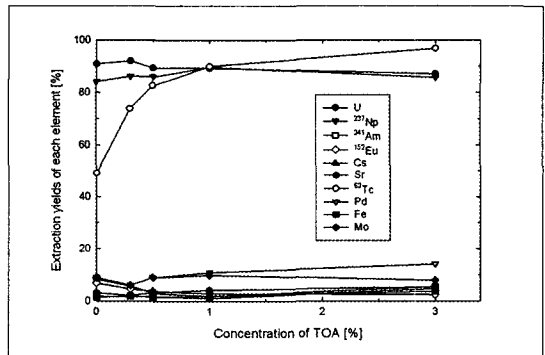


Fig. 3. Extraction yields of each element with concentration of TOA in (30 % TBP-x % TOA)/NDD-1 M HNO₃ system.

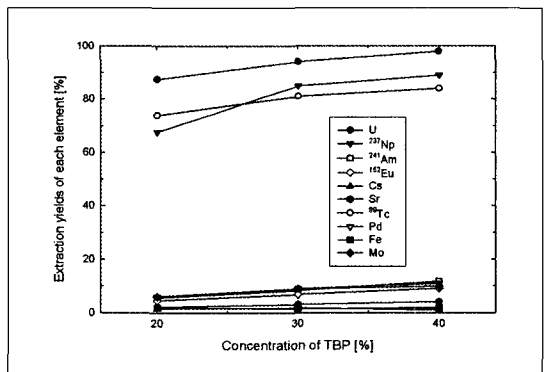


Fig. 4. Extraction yields of each element with concentration of TBP in (x % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃ system.

HLW로부터의 분리계수 약 100 이상을 요구하고 있으나 [15], 본 연구는 1단 기준 Tc, Np 및 U의 추출율이 각각 80 % 이상 ($D_M \geq 4$) 추출되는 조건을 기준으로 하였다. 이는 연속식 다단 추출의 경우 3~4단을 거치면 99 % 이상 추출이 가능하기 때문이다.

30 % TBP/NDD의 경우 Tc의 추출율이 50 % 정도로 다소 기준치 보다 떨어지고 있으나, Zr에 의한 제 3상이 형성하지 않는다는 이점을 갖고 있다. 반면에 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD의 경우는 Tc, Np, U 모두를 80 % 이상 ($D > 4$) 추출이 가능하지만 Zr에 의한 제 3상 형성으로 연속식 다단 조업 시 Zr의 선 제거가 필수적이다. 그리고 Tc, Np 및 U를 제외한 모든 원소의 추출율은 10 % 이하로 거의 추출되지 않아 방사성 폐액으로부터 Tc, Np 및 U만을 선택적으로 추출하고 기타 원소는 수용상에 남게 하려는 본 연구의 목적을 만족시키고 있음을 확인할 수 있었다.

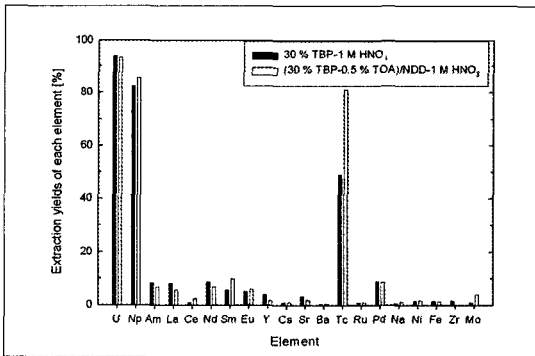


Fig. 5. Extraction yields of each element in 30 % TBP/NDD-1 M HNO₃ and (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃ system.

라. Tc, Np 및 U의 순차분리

① Tc의 역추출

모든 역추출 실험은 Fig. 5의 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃ 추출 계에서 공추출한 유기상을 대상으로 하여 수행하였다.

Fig. 6는 강 질산 용액의 농도 변화에 따르는 각 원소의 역추출율이다. Tc의 경우 질산 농도 증가에 따라 증가하여 5 M에서 약 95 %가 역추출 되었다. 이는 식(3)과 같이 수용상 내 질산 농도가 증가 할수록 [NO₃]⁻ 농도가 증가되어 추출이 감소됨에 따라 역추출

이 증가되는 것으로 판단된다. 반면에 Np 및 U은 질산 농도 변화에 따라 거의 영향을 받지 않고 있으며 질산 농도 5 M에서 각각 2 %, 3 % 정도가 역추출 되었다. 그리고 Am, Eu 등이 거의 모두 Tc과 공역추출 되고 있으나 이들 원소는 Fig. 5에서와 같이 추출율이 적어 (약 7 % 이하) Tc의 역추출 단계에서 모두 역추출이 된다고 하여도 그 양은 10⁻⁴~10⁻⁵ M 정도로 적으며, 실제 연속식 다단 추출장치를 이용한 공추출 및 역추출 시 이를 충분히 세정할 수 있어 Tc을 선택적으로 분리하는 데는 별 문제가 없을 것으로 보인다.

② Np의 역추출

Np의 역추출은 Np(VI)를 Np(V)로 환원시키는 환원제의 역할과 Np(IV)의 착화제 기능 [16]을 모두 갖고 있는 AHA를 이용하여 수행하였다. Fig. 7는 AHA의 농도 변화에 따르는 각 원소의 역추출율이며 AHA를 증류수에 녹여 사용하였다. Np의 경우 AHA 농도 증가에 따라 역추출율이 증가하고 있으나 실험

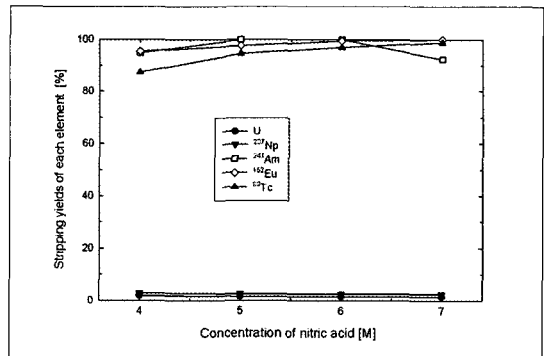


Fig. 6. Stripping yields of each element with concentration of nitric acid.

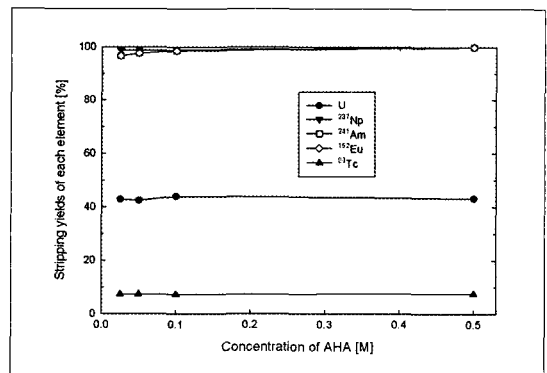


Fig. 7. Stripping yields of each element with concentration of AHA.

오차 범위 이내며 ($98 \pm 2\%$), 0.1 M에서 98 % 정도가 역추출 되었다. 이는 AHA 농도 증가에 따라 친유기성의 Np(VI)가 친수성의 Np(V)로 완전히 환원되어 역추출한 데 기인한다. 반면에 Tc 및 U의 경우는 AHA 농도에 거의 영향을 받고 있지 않으며, Tc은 $7 \pm 1\%$, U은 $43 \pm 2\%$ 가 역추출 되었다. 이는 AHA 수용상과 유기상과의 접촉 산도에 기인하는 것으로 실제로 물에 녹인 AHA 수용상과 공추출 유기상 (질산 농도 0.18 M 함유)이 접촉하였을 때 유기상 내 질산이 수용상으로 떨어져 AHA 수용상의 질산 농도는 약 0.15 M이 되었다. (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD 및 질산 농도 0.15 M의 조건에서 Tc 및 U의 추출율은 각각 96.3 % ($D_{Tc}=26.1$, 역추출율=3.7 %), 53.2 % ($D_U=1.14$, 역추출율=46.8 %)로 거의 5 % 이내에서 일치하고 있다 [9]. 그러므로 AHA에 의한 Tc과 U의 역추출은 주로 AHA 수용상의 질산 농도에 의존하고 있으며 본 연구 범위의 AHA 농도로는 Tc이나 U 등을 환원시키거나 어떤 착물 (complex) 반응도 일으키지 못함을 알 수 있다.

Np의 선택적 환원 역추출 시 Tc 및 U의 공역추출을 해결하기 위해서는 Tc과 U의 공역추출이 AHA 수용상의 질산 농도에 의존하고 있다는 점을 이용하면 가능할 것 같으나, Fig. 2-(b)에서 보는 바와 같이 질산 농도를 증가시키면 Tc의 추출율은 감소하는데 반하여 U은 증가하므로 한 변수로 두 핵종을 함께 조절하기란 불가능하다. 그러므로 U의 경우는 AHA를 1 M HNO₃에 녹이면 Fig. 2-(b)에서 보는 바와 같이 U이 6 % 정도 역추출 (약 94 % 추출) 될 것으로 보여 U이 공역추출 되는 문제는 충분히 해결될 것으로 보인다. 그러나 이때 Tc이 약 20 % 역추출 (약 80 % 추출) 되므로 이를 해결하기 위해서는 Np의 분리에 앞서 미리 제거하면 가능할 것으로 보인다.

③ U 역추출

U의 역추출의 경우 역추출제로 흔히 이용되고 있는 Na₂CO₃ 용액을 사용할 때 Table 3과 같이 상분리 후 수용상 내에서 가수분해에 의한 침전이 형성되어 (O 으로 표기된 부분) 본 연구에서는 약 질산 용액을 역추출제로 사용하였다.

Fig. 8은 약 질산 용액의 농도 변화에 따르는 각 원

Table 3. Precipitation conditions of aqueous phase with concentration of Na₂CO₃ after extraction of (30 % TBP-x % TOA)/NDD-1 M HNO₃ system

TOA [%]		0	0.1	0.3	0.5	1
Na ₂ CO ₃ [M]	0.10	X	X	X	X	X
	0.20	X	O	O	O	O
	0.40	O	O	O	O	O

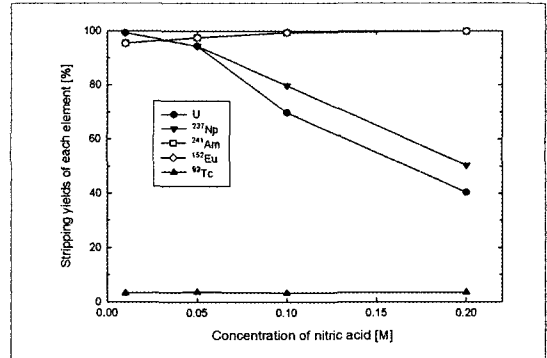


Fig. 8. Stripping yields of each element with concentration of weakly nitric acid.

소의 역추출을 이다. U과 Np의 경우 산화가 모두 VI 가로 질산 농도 증가에 따라 역추출율이 급격히 감소하고 있다. 이는 U 및 Np의 추출이 TBP에 의해 주도되며 낮은 질산 농도에서 이들의 분배계수가 작는데 [3,4,9] 기인하는 것으로 0.01 M 질산에서 공히 98 % 정도가 역추출 되었다. 그리고 Np이 U 보다 높은 역추출율을 나타내는데 이는 Fig. 2-(b)에서와 같이 추출능이 UO₂²⁺/NpO₂²⁺로 U이 Np 보다 많이 추출된 데 기인한다. 한편 질산 농도 증가에 따라 Tc의 역추출율은 미미하게 증가하고 있으나 거의 실험 오차범위로 모두 3~4 % 정도가 역추출 되었다. 이는 Fig. 2-(b)에서 예견할 수 있는 것으로 질산 농도가 감소할수록 Tc의 추출율이 급격히 증가한데 기인한다. 이 경우 U과 Tc의 분리에는 별 문제가 없으나, Np은 전량 또는 일부분이 U과 함께 공역추출 되는 것은 피할 수 없을 것으로 보인다. 이로부터 U의 선택적 역추출은 우선 Tc과 Np을 미리 분리한 다음 최종적으로 U의 역추출을 수행하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

마. 분리 계수 (separation factor)

분리계수는 $SF = D_{FP} / D_{(Tc/Np/U)}$ 로 정의되며 Table 4는 각각 Tc, Np 및 U을 기준으로 한 상대원소의 분

Table 4. Separation factor of each element with respect to Tc, Np and U

Separation Factor		SF=D _{metal} /D _{Tc}	SF=D _{metal} /D _{Np}	SF=D _{metal} /D _U
Stripping agent		5 M HNO ₃	0.1 M AHA	0.01 M HNO ₃
U	U	1,095	105	1
TRU	²³⁷ Np	670	1	1
	²⁴¹ Am	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
	¹⁵² Eu	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	⁹⁹ Tc	1	1,046	3,712
	Re	1.1	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
	Mo	191	1,317	1,411

리계수들이다. 우선 5 M 질산에 의해 Tc를 선택적으로 역추출 할 때 분리계수 측면에서는 U, Np를 포함 거의 모든 원소가 별 문제가 없을 것으로 보인다. 다만 Tc과의 추출 거동을 상호비교 하기 위하여 첨가한 Re (통상 Tc의 대용 핵종으로 사용됨)의 경우 분리계수 (SF_{Re/Tc})가 1~1.1 정도로 Tc과는 분리가 불가능 하지만 실제 HLW에서는 Re이 거의 존재하지 않아 [1-2] 이 또한 문제되지 않을 것으로 판단된다. 한편 산화가 III가의 Am과 RE 원소에 대한 분리계수는 각 원소 별 분배계수의 비로서 나타내는 분리계수의 정의에 따라 비교적 양호한 값을 갖고 있으나 실제로는 Fig. 6과 같이 거의 모두가 Tc과 공역추출 됨을 알 수 있다. 그러나 다행히도 Am/RE의 공추출되는 량이 Fig. 5와 같이 적고 이 정도는 연속식 단단 공추출 및 역추출의 세정 단계에서 상당히 제거가 가능하므로 이에 대한 문제는 없을 것으로 보인다.

다음으로는 0.1 M AHA에 의한 Np의 환원 역추출로서 분리계수 측면에서 볼 때 Tc의 경우와 같이

Am과 RE에 대한 해결 가능한 문제점을 제외하고는 거의 문제가 없을 것으로 보인다. 그러나 Fig. 7에서 보는 바와 같이 U이 상당량 공역추출 되는 것을 막을 수 없다. 그러므로 Tc의 공역추출을 미연에 방지하기 위해서는 Np의 분리에 앞서 Tc를 미리 분리한다. 그리고 U의 경우는 AHA를 물에 녹이는 것이 아니라 U이 역추출 되지 않은 적절한 범위의 질산 용액에 녹여서 Np의 환원 추출을 수행하는 것이 필요하다.

마지막으로 0.01 M의 질산에 의한 U의 역추출 시 분리계수로 보면 Np에 대한 분리계수가 약 1로 이의 분리는 사실상 불가능하며, Tc의 경우는 질산 농도 0.01 M에서 U의 역추출이 99.6 % (D=0.004)이며, Tc은 97.7 % (D=0.024)로 분리계수가 6 정도로 계산되어 비교적 양호한 값이나, 이 경우 또한 Fig. 8에서 보는 바와 같이 두 원소가 공추출 되는 것은 피할 수가 없다. 이를 극복하기 위해서 역추출 단수나 O/A 비를 증가시키면 어느 정도 분리가 가능할 수 있을 것으로 보이나 완전한 해결책은 되지 못하며 다량의 2차 폐기물의 발생을 유발한다. 그러므로 궁극적인 해결책으로는 U의 분리에 앞서 Tc과 Np를 미리 분리한 후 최종적으로 U를 분리하면 가능할 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 분리계수 값만으로 목적 원소 (Tc, Np, U 등)에 대한 상대 원소의 분리 정도를 결정하는 것은 매우 어려울 것으로 판단된다.

IV. 결론

실 폐액 수준의 21성분 계 모의 HLW 용액을 대상으로 (TBP-TOA)/NDD 혼합 추출 계에 의한 Tc, Np 및 U의 순차분리 기술 적용성을 평가하였다. 30 % TBP/NDD-1 M HNO₃의 경우 Tc은 추출율이 50 % 정도로 미흡하지만 U, Np은 각각 94 %, 83 %로 양호하였고 특히 Zr의 함유 여부에 관계없이 제 3상이 형성되지 않는다는 장점을 갖고 있다. 반면에 (30 % TBP-0.5 % TOA)/NDD-1 M HNO₃의 경우는 Tc, Np 및 U이 각각 81 %, 85 %, 93 % 추출되어 추출을 측면에서는 매우 좋은 결과를 얻었으나, Zr 함유에 따

른 제 3상의 형성으로 Zr의 선 제거가 필요하다. 그리고 기타 원소들은 모두 10 % 이하로 추출되어 Tc, Np 및 U만을 선택적으로 추출하고 나머지는 모두 수용상에 남게 하려는 본 연구의 목적을 만족시키고 있다.

Tc, Np 및 U의 순차 분리는 우선 5 M 질산으로 Tc을 역추출한 다음, 다음으로는 0.1 M AHA로 Np을 환원 역추출하고, 마지막으로 0.01 M HNO₃로 U을 역추출 것이 효과적이다. 상기 조건에서 역추출은 1 단 기준 Tc은 95 %, Np은 98 %, U은 99 % 회수할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학 기술부가 주관하는 원자력 중장기 연구의 일환으로 수행 되었습니다.

참고문헌

- [1] M. Takayanagi, S. Fujine, S. Muraoka, M. Kubota, T. Adachi, T. Sato, Y. Miyoshi, T. Banba, T. Ohnuki and A. Maeda, "Safety research and development of base technology on nuclear fuel cycle", JAERI-Conf 99-004(1999).
- [2] C. Medic, M.J. Hudson, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, J.P. Glatz, and J.O. Liljenzin, "New partitioning techniques for minor actinides", EUR-19149(2000).
- [3] E.H. Lee, S.H. Kim, K.W. Kim, S.G. Kwon and W.H. Kim, "Enhancement of Tc extraction and selective co-extraction of Tc, Np, and U by adding a small amount of TOA in 30 % TBP/NDD-HNO₃ system", J. Korean Ind. Eng. Chem. 12(8), pp. 883-889 (2001).
- [4] G.F. Vandegrift, M.C. Regalbuto, M.A. Clark, T.J. Battisti, J. Byrnes, S. Aase, A. Bakel, D. G. Cumming, J.W. Emery and A.V. Gelis, "Designing and demonstration of the UREX+ process using spent nuclear fuel", ATALANTE 2004, O12-01, Nimes, France, (2004).
- [5] W.W. Schultz, L.L. Burger, J.D. Navratil and K.P. Bender, "Science and technology of TBP", CRS Press, Florida, USA, (1990).
- [6] D.J. Pruett, "The solvent extraction of heptavalent Tc and Re by TBP", ORNL/TM-8668 (1984).
- [7] Z. Kolarik and P. Dressler, "Extraction and co-extraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV,VI), Pa(V) and Nb(V) with TBP from nitric acid solutions", Solvent. Extr. Ion Exch., 7(4), pp. 625-644(1989).
- [8] T.N. Jassim, G. Persson and J.O. Liljenzin, "Co-extraction of pertechnetate with Zr(IV) in the TBP-nitric acid system", Solvent Extr. Ion Exch., 2(7), pp. 1079-1092(1984).
- [9] E.H. Lee, S.H. Kim, K.W. Kim, S.G. Kwon and W.H. Kim, "A separation of Tc, Np, and U from the simulated radwaste solution by an extraction and a stripping using 30 % TBP -0.5 % TOA/n-dedecane", J. Korean Ind. Eng. Chem. 14(4), pp. 403-410(2003).
- [10] G.E. Boyd and Q.V. Larson, "Solvent extraction of heptavalent Tc", J. Phys. Chem., 64, pp. 988-996(1960).
- [11] C. Tanaka, S. Nemoto, T. Tsubota and T. Hoshimo, "Analytical chemistry of Np", PNCT-841-71-35(1971).
- [12] W E. Keder, J.C. Sheppard and A.S. Wilson, "The extraction of actinide elements from nitric acid solutions by TOA", J. Inorg. Nucl. Chem. 12, pp. 327-335(1960).
- [13] A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, "Standard potentials in aqueous solution", Marcell Dekker, Inc., NY(1985).
- [14] W.J. Maeck, G.L. Booman, M.E. Kussy and J.E. Rein, "Extraction of the elements as quaternary amine complexes", Anal. Chem., 33, pp. 1775-

1780(1961).

- [15] C. Apostolidis, J.P. Glatz and R. Molinet, "Recovery of MA from irradiated SUPERFACT fuels", Global 1995, France, 2, pp. 1207-1214(1995).
- [16] S. Sinkov and G. Choppin, "Acetohydroxamic acid complexes with trivalent f-block metal cations", J. Nucl. Sci. Tech. Suppl. 3, pp.359-362(2002).