J. of the Korean Radioactive Waste Society
Vol.6(3), P. 163-170, Sept. 2008.

Reductive stripping of Np using a n-butyraldehyde from a loaded TBP phase containing Np

Np 함유 TBP 유기상으로부터 NBA에 의한 Np의 환원 역추출

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

nehlee@kaeri.re.kr

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

(Received July 7, 2008 / Revised August 18, 2008 / Approved September 4, 2008)

Abstract

The reductive stripping of Np using a n-butyraldehyde (NBA) from loaded organic solution containing Np, which was oxidative-extracted in a system of a 30 % TBP/NDD-2M HNO_3 and *O/A*=2 containing 0.005 M $K_2Cr_2O_7$ as an oxidant of Np, was studied. The stripping yields of Np was increased with an increasing the NBA concentration, with a decreasing the nitric acid concentration of stripping solution and with a decreasing the reaction temperature. The apparent reductive stripping rate equation was shown by the following equation : $-d\,[Np]_{Org.}/dt = 1{,}524\ exp(-2{,}906/T)\ [NBA]^{0.91}\ [H^+]^{-0.92}\ [Np]_{Org.}$ At 1.04 M NBA and 2 M HNO_3, the stripping yield of Np and U was 70.1 %, and 7.1 %, respectively, and the separation factor of U over Np ($=D_U/D_{Np}$) was about 30.4. Therefore, it was found that U and Np co-extracted in a system of TBP-HNO_3 could be effectively mutual-separated by the NBA.

Key words : Neptunium, TBP, NBA, Extraction/stripping, Oxidation/Reduction, Kinetics

요 약

30 % TBP/NDD-2 M HNO_3 (0.005 M $K_2Cr_2O_7$ 함유) 계에 의해 산화 추출된 Np의 유기상을 대상으로 n-butyraldehyde (NBA)에 의한 Np의 환원 역추출을 고찰하였다. Np의 역추출은 NBA의 농도 증가에 따라, 역추출 수용상 내 질산농도 감소에 따라, 그리고 반응 온도 감소에 따라 증가하였으며, 이때 겉보기 환원 역추출 속도식은 $-d\,[Np]_{Org.}/dt = 1{,}524\ exp(-2{,}906/T)\ [NBA]^{0.91}$

$[H^+]^{-0.92}$ $[Np]_{Org.}$ 이었다. 1.04M NBA 및 2M HNO_3에서 Np 및 U의 역추출률은 각각 70.1 % 및 7.1 % 이며 이때 분리계수((D_U/D_{Np})는 30.4 정도로, TBP-HNO_3 계에 의해 공추출된 Np과 U은 NBA에 의해 효과적으로 상호 분리할 수 있음을 알 수 있었다.

중심단어 : Np, TBP, NBA, 산화/환원, 추출/역추출, 반응 속도.

I. 서 론

고준위 방사성폐기물 (high level radioactive waste)에 함유된 장수명 핵종 중에서 ^{237}Np인 경우, 그 반감기가 2.14×10^6년으로 [1-3], 다른 장수명 핵종인 Am (Americium), Cm (Curium)보다 방사성 독성이 크고 지하수에서의 핵종이동이 빠르기 때문에 ALI (Annual Limit on Intake) 개념을 도입한 ICRP (International commission on radiation protection) 30에 따라 우선 분리해야 할 핵종으로 권고하고 있다 [4].

질산 매질의 HLW에서 Np은 IV, V 및 VI가로 존재하고 있으며, 2 M 이하에서는 주로 V가로, 3 M 이상에서는 불균등화 (disproportionation) 반응에 따라 IV 및 V가 등이 공존한다고 발표하고 있다 [1-3]. Np의 분리법으로는 용매추출법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 등 여러 가지 방법을 제시하고 있으나 [5-7], 방사선에 대한 안정성이 입증된 tri-butyl phosphate (TBP)에 의한 용매 추출을 주로 이용하고 있다 [8]. 그리고 TBP에 의한 Np의 추출능은 Np(VI)〉Np(IV)》Np(V) 순이며, 이 중 Np(V)는 추출능이 매우 낮아 V(V), $KMnO_4$, Ce(IV), $K_2Cr_2O_7$ 등의 산화제나 또는 Hydroxyl amine nitrate (HAN), U(IV), Ferrous sulfamate 등의 환원제를 첨가하여 추출성이 높은 Np(VI)나 Np(IV)로 변화시켜 추출해야 하며 [9-11], 추출된 유기상으로부터 이를 분리하기 위해서는 다시 비추출성의 Np(V)로 환원하여 역추출 시켜야 한다.

Np(VI)에서 Np(V)로의 환원은 상기 환원제 모두 가능하지만 Np(IV) 까지 환원을 시킬 수 있어, 최근에는 CO_2, N_2 및 H_2O로 분해 가능하고 2차 폐기물의 발생량을 대폭 절감할 수 있는 무염(salt-free)의 n-butyraldehyde (NBA), Acetohydroxamic acid (AHA) 등을 추천하고 있다 [5,12]. 이중 NBA는 질산농도 3 M, 25 ℃에서 약 0.96 V (SHE : standard hydrogen electrode 기준)의 표준 환원전위 (standard reduction potential)를 가지는 것으로 보고하고 있으며 [13], 이 값은 U(VI)/U(IV)의 환원 전위보다는 크고, Np(VI)/Np(V) 보다는 작아 U(VI)의 존재 하에서도 Np(VI)을 Np(V)로 선택적 환원이 가능할 것으로 보인다. 그리고 수용상 (주로 질산 용액) 내에서 환원제 종류에 따라 Np(VI)에서 Np(V)로의 환원속도에 관한 연구 사례는 많으나, 실제 추출계 (system)와 같은 즉, Np(VI)이 추출된 유기상으로부터 이를 환원 역추출 시키는 속도에 관한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 고준위 폐기물로부터 Np을 선택적으로 분리하기 위하여 우선 Np을 모두 산화 추출시킨 다음, 이 유기상으로부터 다시 환원하여 Np을 역추출하는 것에 역점을 두었다. 이것은 Np의 선택적 분리 조건 결정과 연속식 다단 추출 장치를 설계하는데 있어 매우 중요하다. 일차 방사선 대한 안정성이 입증된 30 % TBP/NDD (n-dodecane)-HNO_3 계 (Np의 산화제로 $K_2Cr_2O_7$ 함유)에서 산화제 농도 및 질산 농도에 따른 Np 및 공추출 공존원소인 U (Uranium)의 추출 분배비(distribution ratio)를 실험적으로 결정하고, 다음 30 % TBP/NDD-2 M HNO_3-0.005 M $K_2Cr_2O_7$및 O/A=2에서 Np이 추출된 유기상을 대상으로 역추출 수용상인 질산용액의 농도, 환원제인 NBA의 농도, 반응 온도 등의 변화에 따른 환원 역추출을 평가하였다.

II. 실 험

가. 모의 용액 제조

모의 용액은 본 연구에서의 관심 대상 핵종인 Np에, 공존원소의 영향을 보기 위해 첨가한 U이 함유된

2 성분계 용액이었다. 이때 Np으로는 영국의 AEA Tech. 의 2M HNO_3에 용해되어 있는 ^{237}Np의 방사성 동위원소를, U으로는 $UO_2(NO_3)$ $6H_2O$의 특급 시약을 각각 구입하여 사용하였다. Np의 산화/환원제인 $K_2Cr_2O_7$ 및 NBA와 질산 용액 또한 특급 시약을 구입하여 정제과정 없이 직접 사용하였다. 한편 추출 용매는 추출제인 TBP를 희석제인 NDD와 혼합하고, 추출 실험 조건에 맞는 질산용액과 평형 상태가 되도록 진탕하여 선평형 (pre-equilibration)을 한 후 유기상 만을 분리하여 여과지로 미량의 수분을 제거하여 준비한 것 이었다.

나. 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 *O/A* (유기상 및 수용상의 부피 비)=1 에서 수행하였다. Np의 산화 추출은 20 mL vial에 미리 준비한 모의용액 ($K_2Cr_2O_7$ 함유)과 추출제인 30 % TBP/NDD를 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 그리고 Np의 환원 역추출은 *O/A*=2에서 30 % TBP/NDD-2 M HNO_3 (0.005 M $K_2Cr_2O_7$ 함유)에서 추출한 유기상을 대상으로, NBA 농도, 역추출 수용상의 질산농도 및 반응 온도 등을 변화시켜 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 그런 다음 이를 온도와 시간 조절기가 부착된 진탕기 (dry air bath shaker, 국제과학, model : 36-sin-100)을 이용하여 반응 시간 변화에 따라 시료를 채취하여 상분리 한 후 수용상에 존재하는 금속이온 및 수소이온 (H^+)의 농도를 분석하였다. 이때 유기상에 있는 금속이온 및 수소이온의 농도는 물질 수지식에 의해 계산하였다.

다. 분석

MCA (Multi Channel Analyzer, Model : OXFORD TENNELEC TC702, HPGe detector) 및 ICP (Inductive Coupled Plasma spectrophotometer, Model : Jobinyvon JY38 Plus)를 이용하여 방사성 동위원소인 ^{237}Np과 U의 농도를 각각 분석하였다. 그리고 0.1N NaOH를 적정 용액으로 하여 자동 적정 분석기 (Model : Metrohm 716 DMS Titrino)로 수용상 내 질산 농도를 분석하였다. 한편 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 금속 원소의 농도를 분석하여, 추출률 (%)=100 x *RD*/(1+*RD*)을 계산하였다. 여기서 *R*은 *O/A* 비이며, *D*는 금속원소의 분배비 (distribution ratios)로서 $C_{Org.}/C_{Aq.}$의 비로 나타내며, $C_{Org.}$ 및 $C_{Aq.}$는 각각 유기상 및 수용상에서의 금속원소의 농도(mole/L)이다.

III. 실험 결과 및 토의

가. Np의 추출

Fig. 1(A)는 30 % TBP/NDD-2 M HNO_3 계에서 $K_2Cr_2O_7$ 농도 변화에 따른 Np과 U의 분배비이고, 작은 그림 (B)는 30 % TBP/NDD-x M HNO_3-0.005 M $K_2Cr_2O_7$ 계에서 질산농도 변화에 따른 Np과 U의 분배비이다. 이때 Np 농도는 추적자 (tracer) 규모이고, U은 10 g/L 였다. Np의 산화제를 첨가하지 않은 경우 Np의 분배비 (D_{Np})는 0.14 (추출률 약 12 %) 정도이다. Np(V)의 분배비 ($D_{Np(V)}$)가 0.01 이하 (추출률 약 1 %) 임을 고려할 때 [1-3] 본 연구에서 사용한 Np의 초기 용액의 산화가 상태는 Np(V)가 88 %, 기타 Np(VI) 및 Np(IV)가 12 % 정도임을 알 수 있으며, 이는 2 M HNO_3에서 Np(V)가 약 90 % 존재한다는 Tanaka의 결과 [14]와 유사하다. 그리고 산화제의 농도 및 질산농도가 증가할수록 D_{Np}가 증가하고 있으

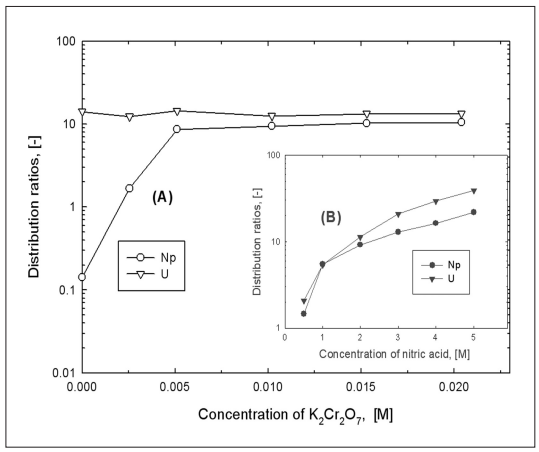

Fig. 1. Distribution ratios of Np and U with concentration of $K_2Cr_2O_7$ in the system of 30 % TBP/NDD-2 M HNO_3 (A), and with concentration of nitric acid in the system of 30 % TBP/NDD-x M HNO_3 containing 0.005 M $K_2Cr_2O_7$ (B).

며, 이는 식 (1) 및 식(2) 와 같이 [8,9] Np의 산화는 산화제 농도 및 $[H^+]$ 농도에, 산화된 Np의 추출은 TBP 농도 및 $[NO_3^-]$ 농도에 영향을 받는데 기인한다. 여기서 밑줄은 유기상을 의미한다.

$$6\ NpO_2^+ + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ \Leftrightarrow 6\ NpO_2^{2+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \quad \cdots\cdots (1)$$

$$NpO_2^{2+} + 2\ NO_3^- + 2\ \underline{TBP} \Leftrightarrow \underline{NpO_2(NO_3)_2\ 2TBP}$$
$$D_{Np(VI)} \propto [NO_3^-]^2\ [\underline{TBP}]^2 \quad \cdots\cdots (2)$$

반면에 U의 경우 산화제 농도에는 별 영향 없이 D_U가 12.33~14.15 이었다. 이는 산화제인 $K_2Cr_2O_7$ (Cr(VI)/Cr(III))의 표준 환원전위가 1.38 V로, U(VI)/U(IV)의 0.33 V와 U(VI)/U(V)의 0.06 V 보다 매우 커 [15] U의 산화가가 변하지 않고 TBP에 추출성이 좋은 U(VI) 즉, UO_2^{2+}로 존재하는데 기인한다. 그리고 질산농도 증가에 따라서 U의 분배비 (D_U)가 증가하고 있는데 이는 식 (3)의 추출 반응에 기인하며 [8,9], TBP에 대한 추출능이 $UO_2^{2+} \rangle NpO_2^{2+}$로 [8,9] D_U가 D_{NP} 보다 큰 값을 나타내고 있다.

$$UO_2^{2+} + 2\ NO_3^- + 2\ \underline{TBP} \Leftrightarrow \underline{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}$$
$$D_{U(VI)} \propto [NO_3^-]^2\ [\underline{TBP}]^2 \quad \cdots\cdots (3)$$

Fig. 2는 30 % TBP/NDD-x M HNO_3 (0.005 M $K_2Cr_2O_7$ 함유) 계에서 수용상 내 질산농도 변화에 따른 질산의 분배비이다. 질산농도에 따라 다소 증가하다가 1 M HNO_3 이상에서는 D_{HNO_3}= 0.18~0.21로 거의 일정하며, 이때 유기상으로 추출되는 질산의 농도는 수용상 내 질산농도 증가에 따라 급격히 증가하고, 2 M HNO_3에서 약 0.4 M이 추출되고 있다.

나. Np의 역추출

모두 30 % TBP/NDD-2 M HNO_3-0.005 M $K_2Cr_2O_7$ 및 *O/A*=2 에서 Np이 약 96 % 이상 추출된 부하 유기상 (loaded organic phase)을 대상으로 Np의 환원 역추출을 수행하였다. NBA에 의한 Np(VI)에서 Np(V)로의 환원반응 기구 (mechanism)는 아직 완전히 규명되지 않은 상태이나 Uchiyama 등 [16]은 산성 매질에서 vanadium (VO_2^+)에 의한 butyraldehyde의 산화 경로를 근간으로 [17] 다음과 같은 반응식을 제시하였다.

$$3\ NpO_2^{2+} + C_3H_7CHO + H_2O \Leftrightarrow 3\ NpO_2^+ + 3\ H^+ + C_3H_6COOH \quad \cdots\cdots (4)$$

Fig. 3에는 각각 부하 유기상에 NBA를 첨가할 때와 첨가하지 않은 경우 질산농도 변화에 따른 Np과 U의 분배비와 NBA 첨가 시 Np과 U의 상호 분리계수 (separation factor=D_U/D_{Np})를 나타내었다. 이때 NBA가 유기화합물 (organic compound)이므로 Np의 역추출 수용상으로 질산용액을 사용하였다. Np 및 U 모두 식(2), (3)에 의하여 질산농

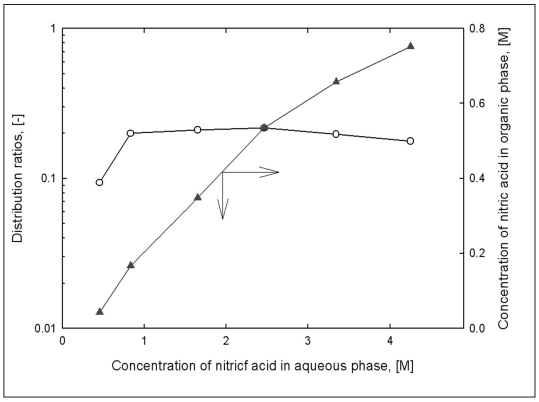

Fig. 2. Distribution ratios of nitric acid and concentration of nitric acid in organic phase with changes of nitric acid concentration in aqueous phase containing 0.005 M $K_2Cr_2O_7$.

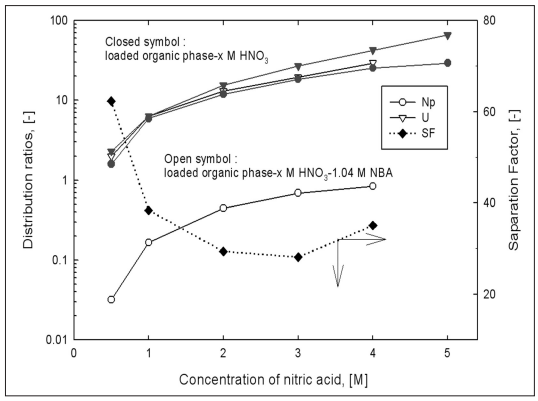

Fig. 3. Distribution ratios and separation factor of Np and U with nitric acid concentration in the loaded organic phase-x M HNO_3 system with and without 1.04 M NBA.

도 증가에 따라 D_{Np} 및 D_U가 증가하고 있으며, Np의 경우 0.5 M HNO_3에서 NBA를 첨가하지 않을 때는 D_{Np}=1.58 (약 38.7% 역추출) 이었으나, 1.04 M NBA에서는 D_{Np}=0.03 (약 97% 역추출)로 분배비가 급격히 감소하고 있다. 이는 NBA에 의한 Np(VI)에서 Np(V)로의 환원이 증가된데 기인한다. 반면에 U의 분배비(D_U)는 NBA를 첨가할 때에는 미첨가할 경우 보다 다소 감소하고 있어 NBA에 의한 U의 환원이 일어나는 것 같이 보이지만, D_U 값이 많이 차이나는 4 M HNO_3 에서 각각의 역추출은 NBA 첨가 시 2.3 % (D_U=42.4), 미첨가 시 3.3 % (D_U=29.3)로 분배비 정의에 의해 차이가 날 뿐 역추출률 측면에서는 거의 실험 오차 범위에 있어 NBA에 의한 영향은 거의 없는 것 같다. 이는 NBA의 표준 환원전위가 0.96 V로 [13], U(VI)/U(V)의 0.06 V [15] 보다 매우 커 U의 산화상태가 TBP에 추출성이 좋은 U(VI)로 그대로 존재하는데 기인하며 NBA가 Np의 선택적 환원제임을 확인시켜 준다. 마지막으로 Np와 U의 분리계수 측면에서 보면 0.05 M HNO_3에서 분리계수 62.3으로 매우 효과적일 것으로 보이나 이 경우 U의 33.4 %가 공역추출 되고, U의 공역추출을 극복하기 위하여 질산농도를 증가시키면 Np의 역추출률을 감소시킨다. 그러므로 유기상으로 공추출된 Np과 U으로부터 U이 공역추출 되는 것을 최소화 하면서 Np만을 선택적으로 분리하기 위해서는 역추출 수용상의 질산농도를 약 2 M 정도 유지하는 것이 효과적이다.

Fig. 4에는 부하 유기상에 역추출 수용상으로 2 M HNO_3에서 NBA 농도 변화에 따른 Np과 U의 분배비와 이의 상호 분리계수를 나타내었다. NBA 농도 증가에 따라 D_{Np}는 환원 역추출 되어 급격히 감소하는데 반하여 D_U는 10~15 (역추출률 : 6~9 %) 정도로 거의 실험 오차에서 변하고 있다. 그리고 0.175 M NBA를 제외하고는 모두 25 이상의 높은 분리계수를 보이고 있으며, 1.04 M NBA의 경우 30.4로 이때 Np과 U이 역추출은 각각 70.1 % (D_{Np}=0.43), 7.1 % (D_U=13.1) 이었다.

다. Np의 겉보기 환원 역추출 속도

① NBA 농도 영향

Fig. 5에는 2 M HNO_3에서 NBA 농도 및 반응시간 변화에 따르는 유기상 내 Np의 농도 변화를 반대수(semi-log) 그래프로 나타내었다. 여기서 $[Np]_{Org,i}$ 및 $[Np]_{Org.}$는 각각 유기상 내 Np의 초기 농도와 반응시간 t 에서의 농도를 의미한다. 그리고 수용상으로 역추출되는 Np의 농도를 측정하여 이를 초기 $[Np]_{Org,i}$에서 뺀 값으로 $[Np]_{Org.}$의 농도를 나타내었다. 이때 Np의 역추출 농도는 NBA에 의해 Np(V)로 환원되어 수용상으로 역추출 되는 Np(V)의 농도 값과 역추출 수용상의 질산농도에 따른 Np(VI)의 분배비에 의해 수용상으로 떨어지는 Np(VI)의 농도 값 등을 더한 값이다. 그러나 본 연구에서는 Np(V), Np(VI)를 각각 측정하지 않고 NBA에 의한 환원과 질산농도 변화

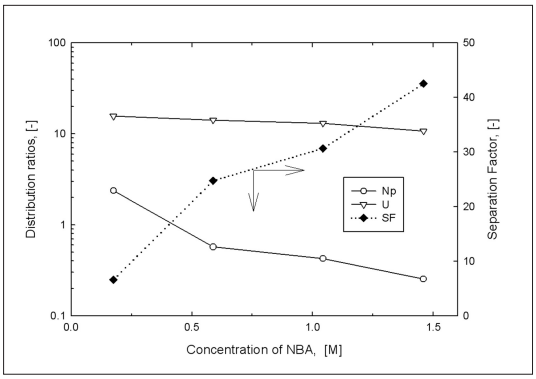

Fig. 4. Distribution ratios and separation factor of Np and U with NBA concentration in the loaded organic phase-2 M HNO_3 system.

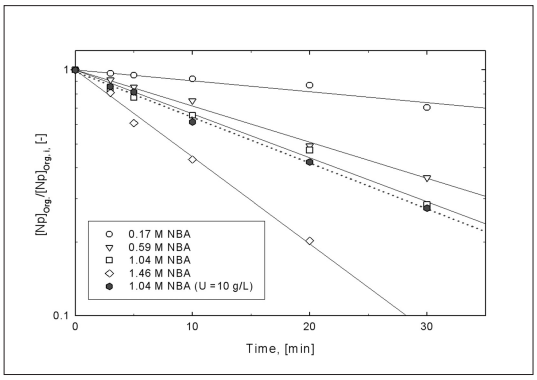

Fig. 5. Ratio of [Np]Org. to $[Np]_{Org.i}$ with NBA concentration in the stripping system of loaded organic phase-x M NBA-2 M HNO_3-25 ℃.

에 따른 분배비를 함께 고려한 즉, Np의 겉보기 환원 역추출 (apparent reductive stripping)로 나타내었다. 이와 같이 수행한 것은 역추출 수용상 내 질산농도 2 M 이하에서는 질산농도에 따른 Np(VI)의 분배비와 NBA에 의한 Np(V)로의 환원만 고찰하면 된다. 그러나 질산농도 3~4 M 이상에서는 질산농도에 따른 Np(VI)의 분배비 (이때는 $D_{Np(VI)}$가 커서 역추출에 미치는 영향은 거의 무시할 만함)와 NBA에 의한 Np(V)로의 환원 외에 고산도 질산농도에서 일어나는 Np의 불균등화 반응에 따라 NBA에 의해 환원된 Np(V)가 다시 TBP에 추출성이 좋은 Np(VI) 및 Np(IV)로 전환 등 역추출 반응 기구가 매우 복잡해져 이를 각각 분석하기가 불가능하기 때문이다. NBA 농도 증가에 따라 Np의 역추출이 증가하고 있으며 1.04 M NBA의 경우 약 30분경과 후에 70±1 %가 역추출 되었다. 이는 Np(VI)/Np(V)의 표준 환원전위가 1.15 V로 [15], NBA의 0.96 V 보다 커 Np(VI)을 Np(V)로의 효과적 환원에 기인한다.

그리고 3 M HNO_3에서 NBA에 의한 Np(VI)에서 Np(V)의 환원이 수 분 이내에 종결된다는 결과와 비교하면 매우 늦은데 [16], 그 이유는 본 연구가 유기상을 대상으로 하여 적용 매질의 차이에 원인이 있는 것 같다. 그러나 TBP 유기상을 대상으로 환원제 U(IV)에 의한 Np(VI)의 환원 속도가 질산용액에서 수행한 Np(VI)의 환원속도 보다 매우 늦다고 한 결과와는 유사한 경향이다 [10]. 한편 NBA에 의한 Np의 환원 역추출 시 Np과 공추출된 공존원소가 미치는 영향을 보기 위하여 10 g/L의 U을 첨가하여 Np과 산화 공추출 (U 추출률 : 약 98 %) 한 후 1.04 M의 NBA에 의한 Np의 환원 역추출을 수행하였다. Np의 환원 역추출률은 U을 첨가한 경우 U을 첨가하지 않을 때 보다 다소 증가하고는 있으나 그 차이는 매우 작았으며, U의 첨가 유무에 관계없이 반응 시간 30분 경과 후 Np 역추출률은 각각 73 %, 70 % 정도로 거의 실험오차 범위에 있어 Np의 환원 역추출에 미치는 U의 영향은 거의 없는 것 같다.

② 질산 농도 영향

Fig. 6은 1.04 M NBA에서 역추출 수용상의 질산농도 변화에 따른 유기상 내 Np의 농도 변화이다. 질산농도 증가에 따라 Np의 환원 역추출이 감소하고 있다. 이는 Fig. 3에서도 예측할 수 있는 결과로서 NBA에 의해 환원되어 역추출되는 Np(V)이 역추출 수용상의 질산농도가 증가할수록 불균등화 반응에 따라 TBP에 추출성이 좋은 Np(IV) 및 Np(VI)로 변하여 D_{Np}가 증가된 데 기인한다. 이는 통상 금속원소의 환원에서 보여주는 산도가 증가함에 따라 반응 속도가 감소하는 경향과 일치 한다 [9,18]. 그러나 질산용액에서 NBA에 의한 Np(VI)의 환원 반응 시 질산농도 증가에 따라 증가한다고 한 Uchiyama 등[16]의 결과와는 정반대로 이는 본 연구가 Np이 공추출된 유기상을 대상으로 하여 수행한데 기인하는 것 같다. 그리고 Fig. 5 및 Fig. 6에서 보는 바와 같이 유기상 내 Np의 농도 변화와 반응 시간 간의 함수가 직선 관계로 나타나는 것으로 보아 Np(VI)로 산화 추출된 TBP 유기상으로부터 Np의 환원 역추출은 식 (5)와 같이 1차 함수로 표현할 수 있다. 여기서 k는 겉보기 환원 역추출 속도상수를 의미한다.

$$d\,[\mathrm{Np}]_{\mathrm{Org.}}/dt = k\,[\mathrm{Np}]_{\mathrm{Org.}} \quad (5)$$

그리고 [NBA] 및 질산농도에 대한 각각의 반응 차수(order)를 결정하기 위하여 k 값을 NBA 및 질산농도에 대해 대수-대수 (log-log) 함수로서 표시한 그림을 Fig. 7(A), (B)에 각각 나타내었다. 이때 기울기는 각각 0.91 및 -0.92로 유기상 내 Np의 환원 역추출을 식(6)과 같이 재정리 할 수 있다. 여기서 k_o는 겉보기

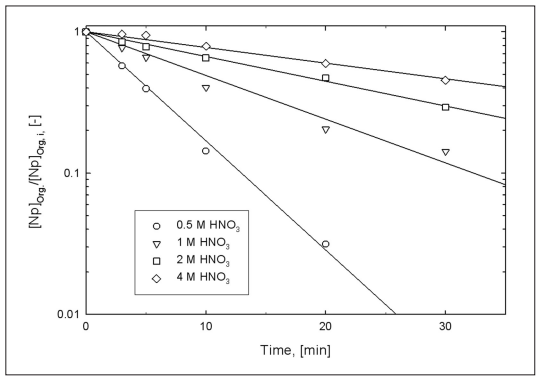

Fig. 6. Ratio of $[Np]_{Org.}$ to $[Np]_{Org.i}$ with nitric acid concentration in the stripping system of loaded organic phase-1.04 M NBA-y M HNO_3-25 ℃.

속도 상수이다.

$$d\ [Np]_{Org.}/dt = k_o\ [NBA]^{0.91}\ [H^+]^{-0.92}\ [Np]_{Org.} \quad \cdots (6)$$

③ 반응 온도의 영향

Fig. 8은 1.04 M NBA 및 2 M HNO_3에서 온도 변화에 따른 유기상 내 Np의 농도 변화로 온도가 증가함에 따라 역추출이 증가함을 나타내고 있다. Fig. 9는 겉보기 속도 상수 k_o를 절대온도 역수의 함수로 나타낸 것으로 이 경우 겉보기 활성화 에너지 (apparent activation energy, Ea)는 약 24.2 KJ/mole 이었다. 이는 3 M HNO_3의 Np(VI) 용액에서 NBA에 의한 Np(V)로의 환원 실험을 수행한 Uchiyama 등 [16]의 28 KJ/mole 과 거의 비슷한 값을 보이고 있다. 이상

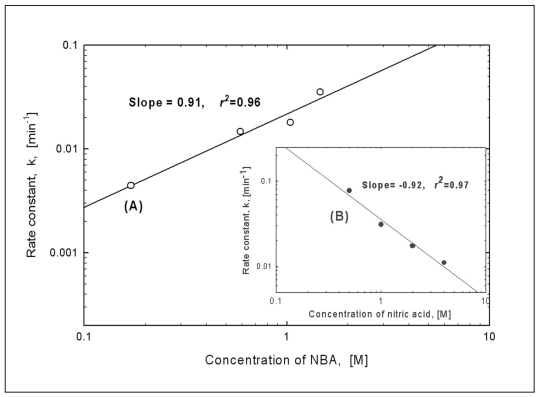

Fig. 7. Dependence of apparent reductive stripping rate constant, *k*, of Np on NBA concentration (A), and nitric acid concentration of stripping solution (B).

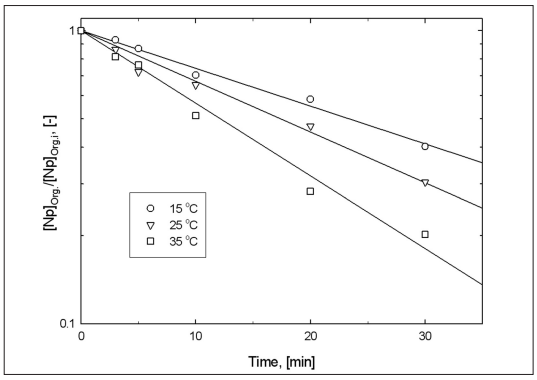

Fig. 8. Ratio of $[Np]_{Org.}$ to $[Np]_{Org.i}$ with reaction temperature in the stripping system of loaded organic phase-1.04 M NBA-2 M HNO_3-x ℃.

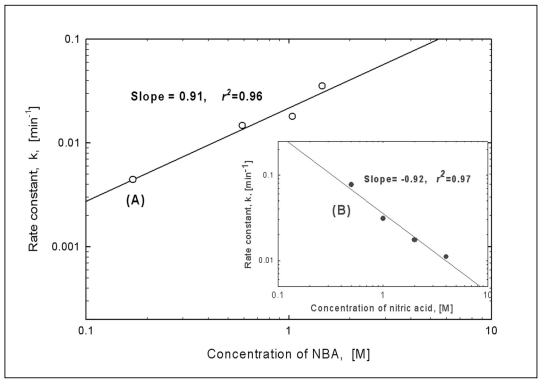

Fig. 9. Dependence of apparent reductive stripping rate constant, ko, of Np on reaction temperature.

의 결과로부터 NBA에 의한 유기상에 추출된 Np의 환원 역추출 속도를 식(7)과 같이 표현하며, NBA의 농도, 역추출 수용상의 질산농도, 반응 온도 등을 조절하여 최적화 시킬 수 있다.

$$-d\ [Np]_{Org.}/dt = 1{,}524\ exp(-2{,}906/T)\ [NBA]^{0.91}\ [H^+]^{-0.92}\ [Np]_{Org.} \quad \cdots (7)$$

IV. 결 론

30 % TBP/NDD-2 M HNO_3 (0.005 M $K_2Cr_2O_7$ 함유) 계에 의해 산화 추출된 Np의 유기상을 대상으로 NBA에 의한 Np의 환원 역추출을 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다. Np의 환원 역추출은 NBA에 농도 증가에 따라, 그리고 역추출 수용상의 질산농도 및 반응온도 감소에 따라 증가하였으며, $-d\ [Np]_{Org.}/dt = 1{,}524\ exp(-2{,}906/T)\ [NBA]^{0.91}\ [H^+]^{-0.92}\ [Np]_{Org.}$의 속도 식을 제시하였다. 1.04 M NBA 및 2 M HNO_3에서 Np 및 U의 역추출률은 각각 70.1 % 및 7.1 % 이며, 이때 분리계수 (D_U/D_{Np})는 30.4 정도로 NBA에 의해 Np과 U을 효과적으로 상호 분리할 수 있음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구 결과입니다.

참고문헌

[1] OECD Final Report, "Status and assessment report on actinide and fission product partitioning and transmutation", NEA/PTS/DOC-(98)4(1998).

[2] M. Takayanagi, S. Fujine, S. Muraoka, M. Kubota, T. Adachi, Y. Miyoshi, et. al., "Safety research and development of base technology on nuclear fuel cycle", JAERI-Conf 99-004 (1999).

[3] Y. Kondo and T. Takitsuka, "Technology assessment of partitioning process", JAERI-M 94-067, (1994).

[4] ICRP Report. "Limits for intake of radionuclides by workers", ICRP Pub., Part-Ⅰ(1978), Part-Ⅱ(1980), Part-Ⅲ(1981).

[5] T. Asakura, S. Hotoku, Y. ban,. M. Matsumura, H. Mineo and Y. Morita, "Research on PARC process for future reprocessing", ATALANTE 2004, O12-04, Nimes, France, (2004).

[6] G.F. Vandegrift, M.C. Regalbuto, S. Aase, A. Bakel, T.J. Battisti, J.P. Byrnes, M.A. Clark, D.G. Cumming, J.W. Emery, J.R. Falkenberg, et al., "Designing and demonstration of the UREX+ process using spent nuclear fuel", ATALANTE 2004, O12-01, Nimes, France, (2004).

[7] K. Yano, A. Shibata, T. Koiumi and T. Koyama, "Crystallization behaviour of U and Pu in nitric acid", ACTINIDE 2005, 5P47, Manchester, UK, (2005).

[8] W.W. Schulz, L.L. Burger, J.D. Navratil and K.P. Bender, "Science and Technology of TBP", CRC Press, Ins., Florida, USA, (1990).

[9] Y. Morita and M. Kubota, "Recovery of Neptunium", JAERI-M-84-043(1984).

[10] V.S. Koltunov, R.J. Taylor, V.I. Marchenko, E.A. Mezhov, G.I. Zhuravleva, O.A. Savilova and K.N. Dvoeglazov, "Kinetics and mechanism of Np(Ⅵ) and Np(Ⅴ) reduction by U(Ⅳ) in TBP solution", J. Nucl. Sci. and Tech. Supplement 3, pp. 351-354(2002)

[11] G. Uchiyama, S. Hotoku, S. Fujine and M. Maeda, "Np separation process in reprocessing using butyraldehyde as a Np(Ⅵ) reductants", Proc. Ann. Mtg. Atomic Energy Society of Japan, L21(1990).

[12] D.Y. Chung, and E.H. Lee, "Reduction of Np(Ⅵ) by acetohydroxamic acid in nitric acid", ACTINIDE 2005, 5P26, Manchester, UK, (2005).

[13] G. Uchiyama, S. Fujine and S. Hotoku, "New separation process for Np, Pu, and U using butyraldehydes as reductants in processing", Nucl. Tech. 102, pp. 341-351(1993).

[14] C. Tanaka, S. Nemoto, T. Tsubota and T. Hoshino, "Analytical chemistry of Np", PNCT-841-71-35(1971).

[15] A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, "Standard potentials in aqueous solution", Marcell Dekker, Inc. NewYork, USA, (1985).

[16] G. Uchiyama, S. Hotoku, and S. Fujine, "Reduction of Np(Ⅵ) by butyraldehyde isomers in nitric acids solution", Nucl. Tech. 122, pp. 222-226(1998).

[17] J.R. Jones and W.A. Waters, "Oxidation of organic compounds by quinquvalent vanadium. Part-XII : Oxidation of propionaldehyde, n-butyraldehyde and iso-butyraldehyde", J. Chem. Soc., pp. 352-356(1963).

[18] V.S Koltunov, "Kinetics and mechanism of REDOX reaction of Np and Pu ions with several organic reductants", J. Nucl. Sci.