

**Tc, Np 및 U의 공추출/선택적 역추출에 미치는 30% TBP-0.5%
TOA/n-dodecane-HNO₃계의 방사분해 영향**

**The effect of radiolysis of 30% TBP-0.5% TOA/n-dodecane-HNO₃
system on co-extraction/selective-stripping of Tc, Np and U**

이 일 희, 김 수 호, 임 재 관, 양 한 범, 권 선 길
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구는 Co-60 감마선 조사에 의한 30% TBP-0.5% TOA/n-dodecane- HNO₃(Np의 산화제 함유)계의 방사분해에 따른 Tc, Np, U의 공추출 및 이의 선택적 역추출 거동을 규명하였다. 공추출의 경우 1×10^7 rad 이하에서는 Np을 제외한 Tc, U의 추출이 추출제(TBP, TOA)와 질산의 방사분해에 따른 농도 변화가 작고, 분해생성물의 양 또한 미미하여 방사선 흡수선량에 따른 영향이 거의 없었다. 그러나 1×10^8 rad에서는 Tc의 경우 추출제의 방사분해에 따른 추출능의 감소와 질산의 방사분해에 따른 산 농도 감소에 의한 추출능의 증가가 서로 상쇄되어 추출율이 소폭 증가하고 있으나, U은 TBP의 분해생성물인 DBP의 영향으로 대폭 증가하고 있다. 한편 Np은 K₂Cr₂O₇의 경우 1×10^7 rad에서부터 질산의 방사분해에 의해 생성되는 HNO₂ 등에 의해 K₂Cr₂O₇가 산화제로서의 기능을 상실하여 추출율이 급격히 감소한다. 반면에 NH₄VO₃의 경우는 1×10^8 rad 까지도 Np의 산화제로서의 본래 기능을 유지하고 있으며, 추출율은 U의 경우와 같이 DBP의 영향으로 급격히 증가하고 있다. 그리고 Tc, Np, U의 선택적 역추출은 우선 강질산(5M)으로 Tc을 역추출한 다음, acetohydroxamic acid(0.5M)로 Np을 환원 역추출하고, 마지막으로 Na₂CO₃(0.2M)로 U을 역추출하면 방사선 흡수선량 하에서도 효과적으로 이들을 순차분리할 수 있다.

Abstract

In this study, the extraction and the selective stripping of Tc, Np and U with radiolysis of 30% tributyl phosphate(TBP)-0.5% tri-octylamine(TOA)/n-dodecane-HNO₃ system(containing the oxidant of Np) by means of irradiation of Co-60 γ -ray was carried out. Effect of

radiation absorbed dose on the extraction yield of Tc and U, except for Np, was negligible less than 1×10^7 rad, because the difference of concentration and the degradation products with radiolysis of extractant (TBP, TOA) and nitric acid were very small, respectively. At 1×10^8 rad, however, extraction yield of Tc was slightly increased due to the set off an increase of extractability on Tc with decrease of nitric acid concentration by radiolysis of nitric acid against a decrease of extraction capacity on Tc with radiolysis of extractant, and extraction yield of U was rapidly increased owing to DBP, which is one of the degradation products formed from radiolysis of TBP. On the other hand, extraction yield of Np(VI) oxidized by $K_2Cr_2O_7$ was rapidly decreased, because $K_2Cr_2O_7$ was lost the function as an oxidant of Np by HNO_2 formed from radiolysis of nitric acid above 1×10^7 rad. Extraction yield of Np(VI) oxidized by NH_4VO_3 was rapidly increased owing to DBP like U, because NH_4VO_3 was maintained the role of oxidant of Np up to 1×10^8 rad. The selective stripping of Tc, Np and U could be effectively separated by a following the subsequent stripping step, which was composed the Tc stripping with 5M HNO_3 , reduction stripping of Np(VI) with 0.5M aceto hydroxamic acid, and U stripping with 0.15M Na_2CO_3 , in a radiation absorbed dose.

1. 서 론

Tc, Np, U의 분리법으로는 용매추출법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 등 여러 가지가 제시되고 있으나, 방사선에 대한 안정성이 입증된 TBP에 의한 용매추출법이 주로 수행되고 있다. 그러나 TBP에 대한 금속이온의 산화가에 따른 추출능은 $VI > IV \gg V$ 순으로, Np의 경우 VI가 산화시키면 Np과 U은 별문제 없이 함께 분리할 수 있으나, Tc의 경우는 2M HNO_3 , 30% TBP에서 분배 계수가 0.37(추출율=27%)로 적어 연속식 추출장치의 단수를 무한히 증가시켜도 99%의 추출이 불가능한 실정이다. 그러므로 본 연구팀에서는 30% TBP/NDD의 장점인 Np(VI), U(VI)의 추출율을 유지하면서, Tc의 추출율을 증진시키는 방안으로 30% TBP-0.5% TOA/NDD에 의한 분리법을 개발하여 수행하였다.

그러나 HLW를 대상으로 하는 분리법 개발에 있어서 분리 효율을 향상시킬 수 있는 새로운 추출제나 공정개발도 중요하지만 궁극적으로는 HLW가 방사능 준위가 매우 높으므로 이에 따른 공정재료(추출제, 이온교환제 등)의 방사분해가 고찰되어야 한다. 용매 추출계에서의 방사분해는 유기상인 추출제 뿐만 아니라 수용상에서 동시에 같이 일어나며 분리대상 원소의 분리율 감소나 증가 등을 야기 시킨다. 또한 방사분해에 의해 새로이 생성되는 다양한 분해생성물은 그 자체로 분리대상 원소의 분리효율을 저하시키거나, 분리대상 원소 이외의 다른 금속이온과 부반응을 일으키거나, 또는 제 3 상 형성을 야기 시켜 조업 자체를 불가능하게 할 수도 있다.

따라서 본 연구는 HLW의 실제 방사선 흡수선량 하에서 Tc, Np 그리고 미량 존재하고 있는 U의 산화 추출 및 이의 선택적 역추출을 규명하기 위하여 30% TBP-0.5% TOA/NDD-multi metals(Tc, Np, U, Am, Eu 함유)- HNO_3 계를 선정하여 수행하였다. 조사 선원으로는 Co-60 감마

선(95,000Ci)을 사용하여 흡수선량 1×10^8 rad 까지 조사시켰으며, 방사선 흡수선량, 수용상 내 질산 농도, 추출제의 분해생성물인 DBP나 DOA의 농도, TOA 농도, O/A 비 등이 방사분해 추출에 미치는 영향을 일차적으로 고찰하였다. 다음으로는 30% TBP-0.5% TOA/NDD-1M HNO₃계에서 Tc, Np, U 등이 공추출된 유기상을 대상으로 하여 방사선 미조사 및 1×10^8 rad에서 강질산에 의한 Tc의 역추출, AHA(acetohydroxamic acid)에 의한 Np의 환원 역추출, Na₂CO₃에 의한 U의 역추출 등을 비교 분석하였다. 이 때 모든 실험은 회분식으로 상온에서 수행하였다.

2. 실험

2. 실험

2.1. 모의용액 및 추출 용매 제조

모의용액은 관심 대상 핵종인 Tc, Np과 U에, 산화가 III가의 Am과 Eu 등이 함유된 5성분 계로 구성하였다. U를 제외하고는 모두 방사성 동위원소로 Tc, Np은 영국의 AEA Technology에서, Am과 Eu은 미국의 IPL(Isotope Product Lab.)에서 각각 2M 질산에 용해되어 있는 Tc-99, Np-237, Am-241 및 Eu-152를 구입하여 사용하였다. 그리고 추출 및 역추출 시 사용한 K₂Cr₂O₇, NH₄VO₃, AHA, Na₂CO₃ 등은 모두 특급 시약으로 직접 사용하였다. 모의용액 내 각 원소의 농도는 Table 1과 같이 구성하였다.

Table 1. Chemical compositions and concentrations of the simulated HLW

Element	Compound	Concentration, (M)	
		Estimate HLW	Simulated HLW
Tc	Tc-99	0.015	Tracer
Np	Np-237	0.0015	Tracer
U	UO ₂ (NO ₃) ₂ 6H ₂ O	0.0076	0.0082
Am	Am-241	0.0012	Tracer
Eu	Eu-152	0.0019	Tracer

한편 추출용매는 추출제인 30% TBP-0.5% TOA를 희석제인 NDD(n-dodecane)와 혼합하여 추출 조건에 맞는 질산용액과 평형상태가 되도록 분액 깔대기에서 진탕하여 선평형 시킨다. 그런 다음 상분리하여 유기상 만을 분리여과지로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다.

2.3. 실험 방법

방사선 조사 실험은 한국 원자력연구소 내 방사선 조사시설을 활용하여 상온의 공기분위기 하에서 수행하였으며, 조사 선원으로는 Co-60 γ -선(95,000Ci)을 사용하였다. 그리고 공추출 및 역추출 실험은 모두 회분식으로 상온에서 수행하였다. 방법으로는 ① 공추출은 방사선 분석용기로 사용되는 20mL의 유기용기에 미리 제조된 모의용액(Np 산화제로 K₂Cr₂O₇ 또는 NH₄VO₃ 함유)과 추출제인 30% TBP-0.5% TOA/NDD를 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. ②

선택적 역추출은 O/A=1, 1M HNO₃, 1x10⁸rad에서 30% TBP-0.5% TOA/NDD에 의해 추출된 유기상을 대상으로 하여 Tc의 역추출은 강질산 용액을, Np의 역추출은 환원제인 AHA로, U의 역추출은 Na₂CO₃ 용액을 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다.

상기 실험 용액을 온도와 시간조절기가 부착된 진탕기에서 30분간 진탕하여 완전히 평형이 이루어지도록 한다. 그리고 이를 최고 1x10⁸rad 까지 조사시킨 다음 다시 30분간 진탕한다. 그런 다음 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 수행하였다. 이때 유기상에 있는 금속이온의 농도는 물질 수지식에 의해 계산하였다.

2.4. 분석

방사성 동위원소인 Tc-99은 LSC로, Np-237, Am-241 및 Eu-152은 MCA를 이용하여, U은 ICP에 의해 각각 농도를 분석하였다. 방사선 흡수선량에 따른 추출제(TBP, TOA) 및 이의 분해 생성물(DBP, MBP, DOA, MOA 등)의 농도는 LC-Mass로 각각 분석하였다. 그리고 수용상 내 질산농도는 0.1N NaOH를 적정용액으로 이용하여 자동 적정 분석기로 각각의 수소이온 농도를 분석하여 측정하였다. 그리고 추출율 및 역추출율은 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 금속 원소의 농도를 분석하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{추출율(\%)} = 100 \times \text{RD}/(1+\text{RD}), \quad \text{역추출율(\%)} = 100 - \text{추출율(\%)}$$

여기서 R은 O/A(유기상 부피/수용상 부피) 비이고, D는 분배계수($C_{\text{Org.}}/C_{\text{Aq.}}$)이며 $C_{\text{Aq.}}$, $C_{\text{Org.}}$ 은 각각 수용상 및 유기상에서의 원소 농도(mol/L)이다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1. 공추출

3.1.1. 방사선 흡수선량(radiation absorbed dose)

Fig. 1은 O/A=1, 30% TBP-0.5% TOA/NDD-1M HNO₃(Np의 산화제로 0.005M K₂Cr₂O₇ 또는 1g/L NH₄VO₃ 첨가)계에서 방사선 흡수선량에 따른 Tc, Np, U, Am, Eu의 추출율을 나타내었다. 이 때 방사선 흡수선량은 통상 유기 추출제의 피로화 값(threshold value)이 1x10⁶~10⁸rad인 점을 고려하여 1x10⁸rad 까지 변화시켜 수행하였다.

3.1.1.1. Tc 추출

Tc(질산매질에서 TcO₄⁻의 Tc(VII)로 존재)의 추출은 식(1)과 같이 주로 TOA에 의해 주도되며, 밑줄은 유기상을 의미한다. 그리고 Table 2에는 30% TBP-0.5% TOA/NDD-1M HNO₃계의 방사선 흡수선량에 따른 추출제(TBP, TOA)의 분해율과 분해생성물(DBP, MBP, DOA, MOA 등)의 농도 그리고 수용상 내 질산농도의 변화가 나타나 있다.



Table 2. Decomposition yields of TBP and TOA with absorbed dose in 30% TBP-0.5% TOA/NDD-1M HNO₃ system.

	1x10 ⁵ rad	1x10 ⁶ rad	1x10 ⁷ rad	1x10 ⁸ rad
Decomposition yields of TBP, (%)	0.2	1.2	3.6	23.3
TBP, (M)	1.102	1.091	1.064	0.847
DBP, (M)	2.62x10 ⁻³	2.69x10 ⁻³	2.69x10 ⁻²	1.36x10 ⁻¹
MBP, (M)	9.29x10 ⁻⁶	6.29x10 ⁻⁵	3.15x10 ⁻⁴	6.29x10 ⁻⁴
Decomposition yields of TOA, (%)	1.8	5.3	9.6	35.8
TOA, (M)	1.12x10 ⁻²	1.08x10 ⁻²	1.03x10 ⁻²	7.32x10 ⁻³
DOA, (M)	6.62x10 ⁻⁵	9.93x10 ⁻⁵	2.98x10 ⁻⁴	1.59x10 ⁻³
MOA, (M)	-	-	-	-
Concentration of HNO ₃ , (M)	1.013	1.007	0.977	0.643

30% TBP(1.104M)나 0.5% TOA(1.14x10⁻²M) 모두 방사선 흡수선량 증가에 따라 분해율 및 분해생성물의 양이 증가하고 있으며, 1x10⁸rad에서 각각 23.3%(0.257M), 35.8% (4.08x10⁻³M)가 분해되었다. 분해생성물로는 TBP의 경우 주로 DBP, MBP가, TOA의 경우는 DOA가 생성됨을 알 수 있으며, TOA의 농도가 0.5%로 매우 낮아 1x10⁸rad에서도 MOA가 검출되지 않았다.

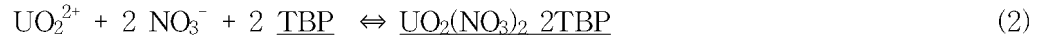
질산농도 1M, 방사선 미조사 시 Tc의 추출율이 80.3%인 점을 고려할 때 Fig. 1의 1x10⁷rad까지는 78±1%로 다소 감소하였지만 실험오차 범위였다. 이는 Table 2와 같이 1x10⁷rad에서 TOA 및 질산농도가 각각 1.03x10⁻²M, 0.977M로 초기 농도와 변화가 적어 추출율이 변하지 않은 것으로 판단된다. 그러나 1x10⁸rad에서는 85.2%로 다소 증가하고 있다. 이의 원인으로는 ① 추출제의 방사분해에 의한 추출능 저하와, ② 추출제의 방사분해 시 생성되는 분해생성물의 종류 및 그의 농도, ③ 수용상(질산 매질)의 방사분해에 따른 산 농도 감소 등의 영향이 고려될 수 있다.

Fig. 2~Fig. 3은 질산농도 1M에서 추출제의 분해생성물인 DBP 및 NaNO₂(질산의 분해생성물인 HNO₂의 대응물질)의 농도 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. Tc의 경우 DBP에 의해 거의 추출되지 않고, NO₂⁻ 이온에 대해서는 82±1%로 일정하여 이들이 Tc 추출에 미치는 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 4는 방사선 미조사 및 1x10⁸rad 경우 수용상의 질산농도 변화에 따른 각 원소의 추출율로서 Tc의 경우 방사선 조사 유무에 관계없이 산도가 증가할 수록 추출율이 급격히 감소하고 있으며 질산농도가 증가할 수록(NO₃⁻ 농도 증가) 추출율이 감소하는 식(1)을 만족시키고 있다. 그리고 방사선 미조사 시 보다 1x10⁸rad 경우 추출율이 감소하고 있다. 이는 방사분해에 의한 TOA의 기능 저하로 추출능이 감소된 데 기인하는 것으로 사료된다.

이로부터 Tc의 추출은 분해생성물(DOA, DBP)에 의한 영향보다는 방사분해에 의한 TOA의 기능 저하와 수용상의 질산농도 감소에 영향을 받고 있는 것 같다. 그러나 Fig. 1의 질산농도 1M, 1x10⁸rad에서 TOA가 7.32x10⁻³M로 감소되었음에도 불구하고 Tc의 추출이 증가된 것으로 보아 질산농도 감소(0.64M)에 따른 영향이 큰 것 같다. 그리고 추출율의 증가폭이 적은 것으로 보아 산도 저감에 따른 추출 상승과 방사분해에 의한 TOA의 기능 저하로 인한 추출 감소가 상당부분 서로 상쇄된 것으로 보인다.

3.1.1.2. U 추출

U(질산매질에서 UO_2^{2+} 의 U(VI)로 존재)의 추출은 주로 TBP에 의해 주도되는 식(2)와 같으며, Fig. 4와 같이 방사선 조사 유무에 관계없이 수용상의 질산농도가 증가할수록 추출율이 급격히 증가하고 있어 식(2)를 만족시키고 있다.

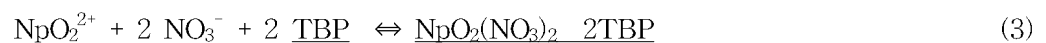


질산농도 1M, 방사선 미조사 시 U의 추출율인 88.9%와 비교하여 볼 때 Fig. 1의 1×10^7 rad까지는 $89 \pm 1\%$ 로 거의 일정하지만 1×10^8 rad에서는 98.2%로 증가하고 있다. 이는 Table 2와 같이 1×10^7 rad 이하에서는 방사선 흡수선량에 따른 추출제(TBP) 및 질산농도의 변화가 적고, 분해생성물인 DBP, MBP의 농도가 매우 낮아 방사선 미조사 시와 비슷한 추출능을 보였다. 그러나 1×10^8 rad에서는 TBP 및 질산 농도가 각각 0.847M, 0.643M로 감소하여 추출율이 감소되어야 함에도 불구하고 증가하였다. 이는 Fig. 2와 Fig. 5의 결과로부터 TBP의 분해생성물인 DBP의 영향으로 판단된다. 즉, Fig. 2의 U의 경우 DBP 농도 증가에 따라 추출율이 증가하며 1×10^8 rad에서 생성되는 DBP의 농도인 0.136M에서는 거의 100%가 추출되었다. 또한 Fig. 6과 같이 DBP가 2% (0.108M)정도만 함유되면 질산농도 0.1M에서도 $90 \pm 1\%$ 의 U이 추출되었다. 이는 DBP가 함유 계에서는 산도 증가에 따라 U의 추출이 다소 증가하는 하지만 그 영향은 비교적 적으며 U의 추출율이 주로 DBP에 의해 좌우됨을 알 수 있다. 그리고 Fig. 3 및 Fig. 4로부터 DOA에 의해서는 U이 거의 추출이 되지 않고, NO_2^- 이온에 대해서는 $92 \pm 1\%$ 로 일정하여 U 추출에 미치는 이들의 영향은 없는 것 같다.

이로부터 U 추출은 TBP의 분해생성물인 DBP에 지대한 영향을 받고 있으며, 이 DBP가 TBP의 방사분해에 따른 추출능 저하 및 수용상 내 질산농도 감소에 따른 U의 추출율 감소를 상쇄하고 오히려 추출율을 증가시키고 있음을 알 수 있다. 그리고 TBP의 또 다른 분해생성물인 MBP에 대해서는 1×10^8 rad에서도 6.29×10^{-4} M로 DBP에 비해 매우 미량인 관계로 본 연구에서는 이에 대한 영향을 고려하지 않았다.

3.1.1.3. Np 추출

Np은 산화제로 0.05M $K_2Cr_2O_7$ 및 1g/L NH_4VO_3 를 각각 첨가하여 NpO_2^{2+} 인 Np(VI)로 조정하여 수행하였다. Np(VI)의 추출은 U와 같이 TBP에 의해 주도되는 식(3)과 같으며, Fig. 6과 같이 방사선의 조사 여부 및 산화제 종류에 관계없이 수용상 내 질산농도가 증가할 수록 추출율이 증가하는 식(3)을 만족시키고 있다.



산화가 6가의 U(VI)과 Np(VI)의 추출 거동 차이는 U-TBP 간의 친화력이 Np-TBP의 친화력보다 상대적으로 강해 U이 Np보다 추출능이 크다는 정도이다. 그러나 Fig. 1의 0.05M $K_2Cr_2O_7$ 의 경우 U과는 다르게 방사선 흡수선량이 증가함(1×10^7 rad 이상)에 따라 급격히 감소하고 있다. 이는 예상치 못한 결과이다. 1×10^7 rad의 경우 Table 2와 같이 TBP는 3.6% 분해되고(농도: 1.064M), DBP 및 MBP는 각각 2.69×10^{-2} M, 3.15×10^{-4} M 이 생성되어, 이 정도의 DBP 농도에서는 Fig. 2와 같이 Np(VI)의 추출능이 저조하여 추출율의 변화가 없어야 함에도 추출율이 급격히 감소하고 있다. 반면에 1×10^8 rad에서는 TBP가 23.3% 분해되어 농도가 0.847M로 감소되고, DBP 및 MBP는 각각 0.136M, 6.29×10^{-4} M 생성되어 Fig. 2 및 Fig. 6에서 보는 바와 같이 Np(VI)의 추출율이 증가해야 됨에도 감소하는 현상을 보여 주고 있다.

이의 원인을 규명하기 위하여 일차로 Np(V)의 추출을 수행하여 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 이때 Np(V)의 모의용액은 30% TBP-0.5% TOA/NDD에 추출이 잘되는 Np(IV), Np(VI)를 우선 제거하여 수용상과 분리한 다음, 순수한 NDD로 수용상에 존재할 지도 모를 미량의 TBP-TOA를 다시 세척하여 제조하였다. 이 경우 30% TBP-0.5% TOA/NDD로 Np이 2% 미만 추출되어 Np(V)가 98% 이상 존재함을 확인하였다.

Fig. 1에서 Np(V)의 경우 1×10^6 rad 까지 거의 추출이 되지 않다가, 10^7 rad부터 다소 추출되고 10^8 rad에서는 39.5%가 추출되었다. 그리고 10^7 rad 이상에서는 0.05M $K_2Cr_2O_7$ 로 산화시킨 Np(VI)와 유사한 추출능을 보여 주고 있다. 또한 Fig. 2에서는 DBP 농도 증가에 따라 다소 증가하고 있으며, 0.136M DBP에서 약 8% 정도가 추출되었다. 이로부터 10^7 rad 이상에서 0.05M $K_2Cr_2O_7$ 로 산화시킨 Np(VI)의 추출을 저하는 Np(VI)에서 Np(V)로 산화가가 변화된 데 기인하는 것 같다. 이의 원인으로는 Np(VI)은 매우 불안정하여 과잉의 산화제가 존재하지 않으면 추출성이 나쁜 Np(V)로 쉽게 환원되는 데, 질산의 방사분해 시 생성되는 HNO_2 등에 의해 산화제인 Cr(VI)가 Cr(II), Cr(III) 등으로 변화되어 산화제로서의 기능을 상실해 Np의 추출율을 감소시킨 것으로 사료된다. 실험상에서도 1×10^6 rad까지는 수용상이 $K_2Cr_2O_7$ 의 고유색깔인 노란색을 띄고 있으나, 1×10^7 rad 이상에서는 무색으로 변했다.

반면에 Np의 다른 산화제인 NH_4VO_3 의 경우 질산농도 1M, 방사선 미조사 시 Np(VI)의 추출율은 Fig. 6과 같이 58.8%로, Fig. 1의 1×10^7 rad까지는 $58 \pm 1\%$ 로 거의 비슷하지만, 1×10^8 rad에서는 87.5%로 급격히 증가하고 있다. 이는 NH_4VO_3 가 1×10^8 rad에서도 Np의 산화제로서의 기능을 유지하고 있음과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Np(VI)의 추출이 DBP 농도 증가에 따라 증가하며 1×10^8 rad에서 분해 생성되는 0.136M DBP에서는 거의 100% 추출되어 U의 경우와 같이 TBP의 분해생성물인 DBP에 지대한 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 3으로부터 NH_4VO_3 는 NO_2^- 농도 0.05M 이상에서, $K_2Cr_2O_7$ 은 0.01M 이상에서 추출율이 급격히 감소하는 것으로 보아 NH_4VO_3 가 $K_2Cr_2O_7$ 보다 Np의 산화제로서 더 안정함을 확인 할 수 있다.

이상의 결과로부터 방사선 조사 분위기 하에서 추출제의 본래 성능을 유지하면서 Np을 효과적으로 추출하기 위해서는 산화제로 NH_4VO_3 가 보다 효과적이며, $K_2Cr_2O_7$ 의 경우는 1×10^6 rad 정도에서 조업해야 효율적이다.

3.1.1.4. 기타 Am(III), Eu(III) 추출

Am, Eu 등에 대한 TBP 및 TOA에 대한 분배계수 값이 본질적으로 적어 Fig. 1과 같이 모두 4% 이하로 추출되어 방사선 흡수선량이 Am, Eu 등의 추출에 미치는 영향은 거의 무시해도 좋을 것으로 사료된다. 그리고 Fig. 2 및 Fig. 3으로부터 0.136M DBP(1×10^8 rad)에서도 Am과 Eu 이 각각 5%, 8% 정도 추출되고, NO_2^- 이온에 대해서는 $4 \pm 1\%$ 로 일정하여 이들이 Am, Eu 추출에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있다.

3.1.2. TOA 농도 및 O/A 비 영향

Fig. 7은 방사선 미조사 및 1×10^8 rad 경우 30% TBP-x% TOA/NDD-1M HNO_3 계(Np 산화제로 0.005M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 첨가)에서 첨가 TOA 농도 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. 방사선 조사 여부에 관계없이 Tc의 경우 TOA 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향인데 반하여 U, Np의 경우는 모두 실험 오차 범위에서 일정하다. 특히 Np의 경우 1×10^8 rad에서 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 가 Np의 산화제로서의 기능을 상실하여 $44 \pm 1\%$ 만 추출되었다. 그리고 Am과 Eu은 Fig. 1 및 Fig. 4와 같이 본계에서는 본질적으로 추출율이 적어 4% 이하가 추출되었다. 이로부터 TOA는 Tc의 추출에는 지대한 영향을 끼치고 있으나, U, Np의 추출에는 영향이 미미하고 이들 핵종은 거의 TBP에 의해 주도됨을 확인할 수 있다. 이외에도 Tc의 경우 Fig. 4와는 다르게 1×10^8 rad에서 추출율이 방사선 미조사 시 보다 높은데 이는 앞에서 언급한 것과 같이 미조사 시 질산농도는 1M인데 반하여 1×10^8 rad에서는 질산농도가 0.645M로 감소하여 추출율이 증가된 것으로 판단된다.

Fig. 8은 방사선 미조사 및 1×10^8 rad 경우 30% TBP-0.5% TOA/NDD-1M HNO_3 계(Np 산화제로 0.005M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 첨가)에서 O/A 비 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. 방사선 조사 여부에 관계없이 O/A 비 증가에 따라 추출율이 증가하는 일반적인 경향을 따르고 있다. 이는 O/A 비 증가에 따라 유기상 내 추출제의 자유 농도가 증가된 데 기인한 것으로, 동일 상비에서 추출제의 농도를 증가시켜 주는 것과 같은 효과를 나타낸다. 주의해야 할 점은 1×10^8 rad, O/A=3에서 Am, Eu 등이 각각 6.2%, 10.4% 정도 공추출 되므로 O/A=2 정도에서 조업하는 것이 효과적이다.

3.2. Tc, Np 및 U의 선택적 역추출

3.2.1. Tc의 역추출

Fig. 9는 방사선 미조사 및 1×10^8 rad의 경우 O/A=1에서 질산농도 변화에 따른 Tc, Np, U의 역추출율이다. Tc 경우 방사선 미조사 보다 1×10^8 rad에서 높은 역추출을 보이고 있는데 반하여 U은 거의 비슷한 역추출율을 보이고 있다. 한편 Np은 질산농도 3M 이하, 1×10^8 rad에서는 역추출이 낮지만 4M 이상에서는 거의 비슷한 역추출율을 보이고 있다. 이는 Fig. 4와 Fig. 6의 결과로부터 예측된다. Tc의 경우 Fig. 4로부터 1×10^8 rad에서 미조사 시 보다 추출율이 낮아 역추출율이 높으며, U의 경우 1×10^8 rad에서 추출율이 높으나 질산농도 2M 이상에서는 거의 비슷하여 역추출율이 비슷하다, 반면에 Np(산화제: NH_4VO_3)은 Fig. 6으로부터 질산농도 3M이하, 1×10^8 rad

에서 미조사 시보다 높은 추출율을 보여 낮은 역추출율을 나타낸 것이다.

그리고 $1 \times 10^8 \text{rad}$ 에서 Tc은 질산농도 증가에 따라 증가하여 5M 질산에서 90% 이상이 역추출되었다. 이는 식(1)과 같이 수용상 내 질산 농도가 증가할 수록 NO_3^- 농도가 증가되어 추출이 감소됨에 따라 역추출이 증가된 것이다. 반면에 Np 및 U은 질산농도 증가에 따라 감소하는 데 이는 Fig. 4 및 Fig. 6에서 보는 바와 같이 질산농도가 증가할 수록 추출율이 증가하여 역추출이 감소된 데 기인한다. 그리고 U-TBP 친화력이 Np-TBP 보다 상대적으로 강해 U 보다 Np이 더 많이 역추출되었으며, 질산농도 5M, $1 \times 10^8 \text{rad}$ 에서 Np, U이 각각 5% 이하로 역추출되어 고산도 질산에 의한 Tc의 선택적 역추출 시 Np, U은 별 문제가 없을 것으로 보인다. 다만 방사분해에 의해 질산이 분해되는 것을 고려하여 초기 질산농도 7M($1 \times 10^8 \text{rad}$ 시 질산농도 5.32M로 감소)로 역추출하는 것이 효과적이다.

3.2.2. Np의 역추출

Fig. 10은 O/A=1에서 AHA 농도 변화에 따른 방사선 미조사 및 $1 \times 10^8 \text{rad}$ 에서의 Tc, Np, U의 역추출율이다. AHA는 Np(VI)를 Np(V)로 환원시키는 환원제와 Np(IV)의 착화제 기능을 갖고 있는 친수성 화합물로서 본 연구에서는 1M 질산에 녹여 사용하였다.

Np의 경우 AHA 농도 증가에 따라 역추출율이 증가하고 있으며, 미조사 시 0.01M AHA에서 약 98%가 역추출된 반면에 $1 \times 10^8 \text{rad}$ 에서는 48.1%로 급격히 감소하고 있다. 이는 방사선 조사에 의해 AHA가 분해되어 Np의 역추출제로서의 기능이 저하된 데 기인하는 것 같으며, AHA 농도 증가에 따라 Np(VI) \Rightarrow Np(V)로의 환원 역추출을 증가시켜 0.5M AHA, $1 \times 10^8 \text{rad}$ 에서 86.9%가 역추출되었다. 반면에 Tc과 U의 역추출은 방사선의 조사 유무에는 영향을 받으나, AHA 농도 변화에는 거의 영향이 없으며, $1 \times 10^8 \text{rad}$ 에서 AHA의 방사분해에 의거 미조사 시 보다 역추출율이 감소하고 있다. 그리고 본 AHA 농도 범위에서는 Tc(VII), U(VI) 등을 환원시키거나 어떤 착물을 형성시키지 못함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 방사선 흡수선량 하에서의 Np을 선택적으로 역추출할 시 U은 별 문제가 없으나 Tc의 공역추출은 다소 감소시킬 필요가 있다. 그러므로 Np의 분리에 앞서 Tc을 미리 분리하면 이런 문제는 충분히 극복할 수 있을 것으로 보인다. 그리고 Tc의 경우와 같이 AHA의 방사분해를 고려하여 AHA의 농도 0.2M 이상에서 역추출하는 것이 효율적이다.

3.2.3. U 역추출

Fig. 11은 O/A=1에서 Na_2CO_3 농도 변화에 따른 방사선 미조사 및 $1 \times 10^8 \text{rad}$ 경우 Tc, Np, U의 역추출율이다. $1 \times 10^8 \text{rad}$ 의 경우 Na_2CO_3 가 방사분해되어 본래의 성능을 저하시켜 방사선 미조사 보다 역추출율이 감소하고 있다. 그리고 Na_2CO_3 농도 증가에 따라서는 Tc, Np, U의 역추출율이 증가하고 있으며, $1 \times 10^8 \text{rad}$, 0.2M Na_2CO_3 에서 각각 40.5%, 96.7%, 96.8%가 공역추출 되었다.

이로부터 $1 \times 10^8 \text{rad}$ 에서 0.2M Na_2CO_3 로 U을 역추출할 시 U과 Np(VI)의 상호분리는 사실상 불가능하며, Tc과의 분리는 분리 단수나 O/A비를 증가시키면 다소 분리 효율을 개선할 수는 있으

나 이는 2차 방사성폐기물의 발생량을 대폭 증가시킨다. 그러므로 U의 분리에 앞서 Tc과 Np를 미리 분리한 다음 최종적으로 U의 역추출하는 것으로 효과적이다. 이 경우 또한 Na_2CO_3 의 방사분해를 고려하여 Na_2CO_3 농도는 0.2M 이상에서 역추출하는 것이 효과적이다.

4. 결 론

Co-60 감마선 조사에 의한 30% TBP-0.5% TOA/NDD-다성분(Tc, Np, U, Am, Eu 함유)- HNO_3 계의 방사분해에 따른 Tc, Np, U의 공추출 및 이의 선택적 역추출 거동을 규명하였다.

공추출 경우 방사선 흡수선량 $1 \times 10^7 \text{rad}$ 이하에서는 Np를 제외한 Tc, U의 추출이 추출제(TBP, TOA)와 질산의 방사분해에 따른 농도 변화가 작고, 분해생성물의 양 또한 미미하여 방사선 미조사 시와 유사한 값을 갖고 있어 방사선 흡수선량에 따른 영향이 거의 없는 것 같다. 그러나 $1 \times 10^8 \text{rad}$ 에서는 Tc의 경우 추출제의 방사분해에 따른 추출능의 감소와 질산의 방사분해에 따른 농도 감소에 의한 추출능의 증가가 서로 상쇄되어 추출율이 소폭 증가하고 있으나, U은 TBP 분해생성물인 DBP의 영향으로 대폭 증가하고 있다. 한편 Np은 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 경우 $1 \times 10^7 \text{rad}$ 에서부터 질산의 방사분해에 의해 생성되는 HNO_2 등에 의해 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 가 산화제로서의 기능을 상실하여 추출율이 급격히 감소한다. 그러나 NH_4VO_3 의 경우는 $1 \times 10^8 \text{rad}$ 까지도 Np의 산화제로서의 본래 기능을 유지하고 있으며, 추출율은 U의 경우와 같이 DBP의 영향으로 급격히 증가하고 있다.

그리고 Tc, Np, U의 선택적 역추출은 우선 강질산(초기 질산농도 7M)으로 Tc을 역추출한 다음, AHA(0.5M)로 Np을 환원 역추출하고, 마지막으로 Na_2CO_3 (0.2M)로 U을 역추출하면 방사선 흡수선량 하에서도 효과적으로 이들을 순차 분리할 수 있다.

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

참고 문헌

1. C. Madic, M. J. Huson, et al., "New partitioning techniques for MA", EUR-19149, (2000).
2. Y. Morita and M. Kubota, "Recovery of Np", JAERI-M-84-043, (1984).
3. W. W. Schultz, L. L. Burger, et al., "Science and technology of TBP", CRS Press, (1990).
4. G. Uchiyama, S. Fujine, S. Hotoku and M. Maeda., *Nucl. Tech.*, 102, 341(1993).
5. T. N. Jassim, J. D. Lljenzin, et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2(3), 405(1984).
6. E. H. Lee, et al., *J. Korean Ind. & Eng. Chem.* 12(8), 883(2001).
7. R. J. Taylor, I. May, A. L. Wallwork, et al., *J. Alloys & Comp.* 271-273, 534(1998).
8. C. Mason, R. J. Taylor and I. May, "Acetohydroxamic acid as complexing and redox reagents in reactions with trivalent f-blok metal cations", *Actinides-2001*, 115(2001).

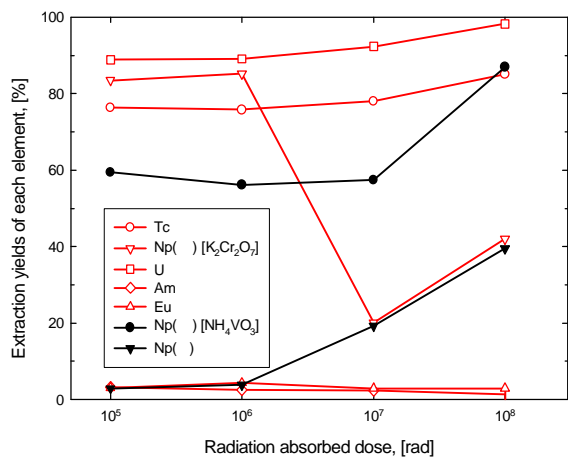


Fig. 1. Extraction yields of each element with radiation absorbed dose at 30% TBP-0.5% TOA/NDD-1M HNO_3 -x rad system.

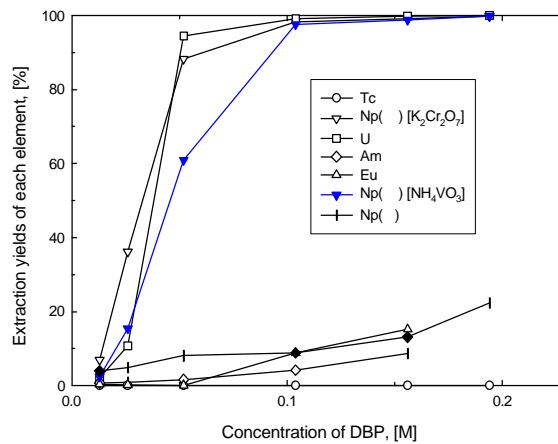


Fig. 2. Extraction yields of each element with concentration of DBP at xM DBP/NDD-1M HNO_3 system.

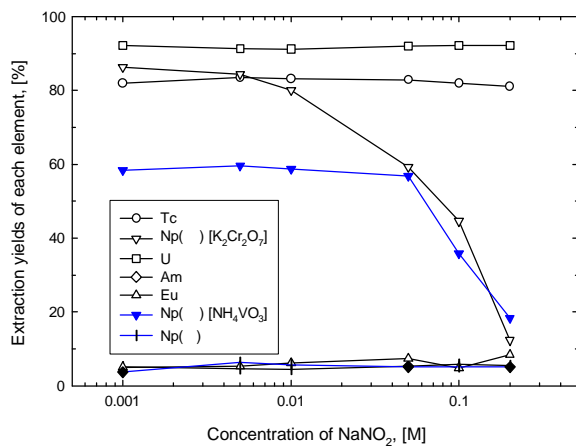


Fig. 3. Extraction yields of each element with concentration of $NaNO_2$ at 30% TBP-0.5% TOA/NDD-1M HNO_3 system.

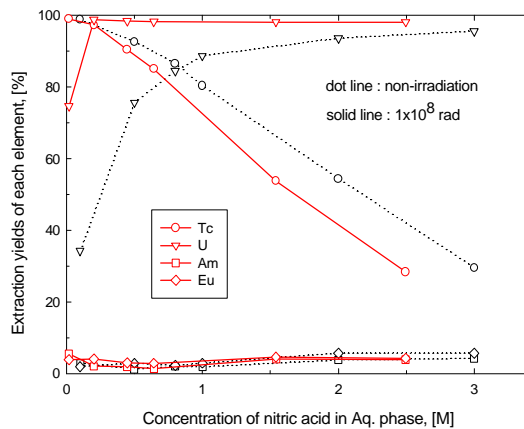


Fig. 4. Extraction yields of each element with concentration of nitric acid in aqueous phase at 30% TBP-0.5% TOA/NDD-xM HNO_3 - 1×10^8 rad system.

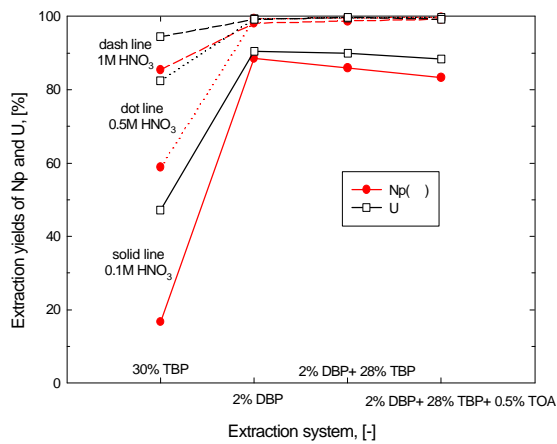


Fig. 5. Extraction yields of Np and U with extraction system at different concentrations of nitric acid.

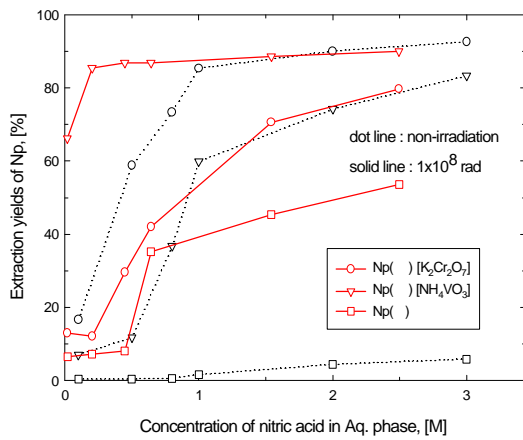


Fig. 6. Extraction yields of Np with concentration of nitric acid in aqueous phase at 30% TBP-0.5% TOA/NDD-xM HNO₃-1x10⁸ rad system.

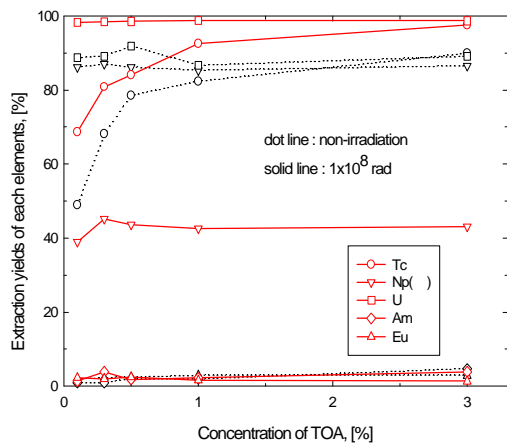


Fig. 7. Extraction yields of each element with concentration of TOA at 30% TBP-x% TOA/NDD-1M HNO₃-x rad system.

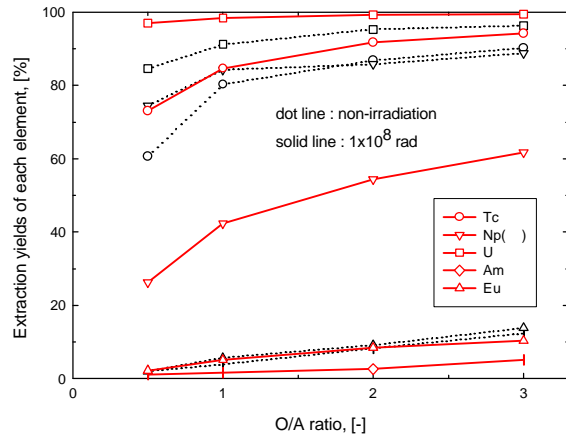


Fig. 8. Extraction yields of each element with O/A ratio at 30% TBP-0.5% TOA/NDD-1M HNO₃-x rad system.

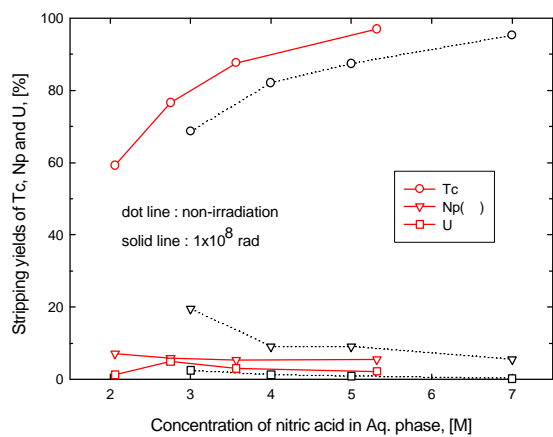


Fig. 9. Stripping yields of Tc, Np and U with concentration of nitric acid in Aq. phase.

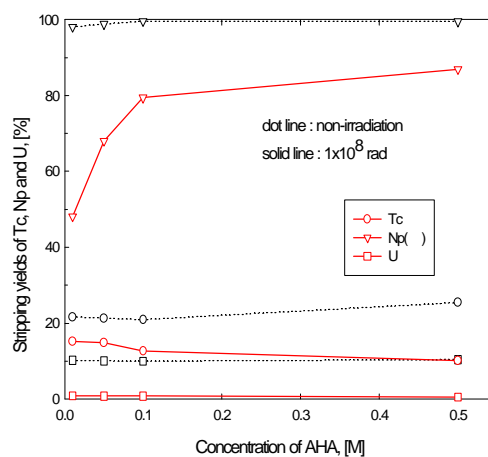


Fig. 10. Stripping yields of Tc, Np and U with concentration of AHA.

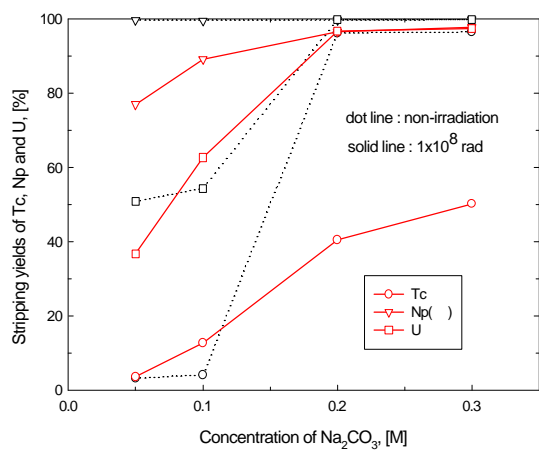


Fig. 11. Stripping yields of Tc, Np and U with concentration of Na₂CO₃.