'99 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

# Neptunium의 산화 추출에 미치는 공존원소의 영향

# Effect of co-existing elements on the Neptunium extraction

이일희, 임재관, 김광욱, 정동용, 유재형

한국원자력연구소
대전광역시 유성우체국 사서함 105호

## 요 약

본 연구는 방사성 모의용액 내 공존하고 있는 각 원소가 Np의 산화 추출에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 TBP에 의한 Np 추출을 수행하였다. Np의 추출율은 산화제의 첨가에 관계 없이 질산 농도에 따라 증가하며, 산화제가 첨가되지 않은 경우 2M $HNO_3$에서 약 12%가, 4M $HNO_3$에서는 불균등화 반응에 의거 약 56%가 추출되었다. 그러나 1 g/l의 $NH_4VO_3$ 산화제가 첨가된 경우 2M $HNO_3$에서도 약 75%가 추출되었다. U이 단독으로 첨가된 경우 U 농도에 따라 감소하며, 10g/l의 U 경우 약 67%가 추출되었다. 반면에 Zr의 경우 Zr의 농도에 따라 88 ±2%가 추출되어 Zr의 농도에는 거의 영향이 없으나, Np 단독으로 존재할 때의 추출율인 75% 보다 약 13  15% 정도 증가되는 상승 효과를 보이고 있다. 그리고 U과 Zr이 함께 공존하고 있는 경우 또한 Zr의 농도에는 거의 영향이 없었으며, U의 농도에 따라서는 추출율이 다소 감소하였다. 9성분계 용액에서의 Np 및 U의 추출율은 각각 89%, 95%였고 기타 Zr, Fe, Mo, Nd, Y, Cs 및 Sr 등은 약 5% 미만이 추출되었다.

## Abstract

Behaviors of extraction by the tributyl phosphate in n-dodecane(TBP/NDD) and oxidation for Neptunium(Np) from the simulated solution were studied to examine the effects of co-existing elements. The extraction yields of Np($E_{Np}$) increase with concentration of $HNO_3$ regardless of oxidant. Without oxidant, $E_{Np}$ is about 12% at 2M $HNO_3$ and increased to 56% at 4M $HNO_3$ due to the disproportionation of Np(V) to Np(VI) and Np(IV). In the $NH_4VO_3$ of 1g/l, however, $E_{Np}$ is about 75% due to the oxidation of Np(V) to Np(VI) at 2M $HNO_3$. In the presence of U or Zr, $E_{Np}$ decrease with concentration of U, and decrease to 67% at U of 10g/l. On the other hand, $E_{Np}$ has no effect with concentration of Zr and is in the range of 88 ±2% . It

is found that $E_{Np}$ adding Zr is more enhanced 13  15% than that of Np only. In the presence of both U and Zr, $E_{Np}$ also has no effect with concentration of Zr and slightly decrease with concentration of U. At the 9 component system containing the $NH_4VO_3$ of 1g/l, the extraction yields of Np and U are about 89% and 95%, respectively.

## 1. 서 론

장수명 핵종군(Am, Cm, Np 등) 중에서 Np은 방사성 독성이 크고, Am이나 Cm 보다 지하에서의 핵종 이동이 빠르기 때문에 우선적으로 분리해야 할 핵종으로 권고되고 있다. 질산 매질에서 Np의 산화가 상태는 IV가, V가 및 VI가로 존재하며, 특히 2M 이하에서는 주로 Np(V)로, 3M 이상에서는 불균등화반응에 의거 Np(IV) 및 Np(VI) 등이 존재한다고 보고되고 있다. TBP에 의한 Np의 추출능은 Np(VI)> Np(IV)>>>Np(V) 순으로 알려져 있으며, Np(V)는 어떤 추출제에 의해서도 추출력이 낮고, 유기상으로 추출된 Np 또한 Am, Cm 및 희토류 원소군을 역추출할 수 있는 질산 농도의 조건에서도 역추출이 되지 않는다. 그러므로 Np(V)의 추출성을 향상시키기 위해서는 산화제나 환원제를 첨가하여 추출성이 높은 Np(VI)나 Np(IV)로 변화시켜 수행한다. 지금까지의 Np분리 연구는 U의 농도가 약 0.1 M 이상에서 U의 정제도를 향상시키는 연구가 수행되었을 뿐, 본 연구계와 같이 U이 매우 적은 양(약 $10^{-3}$M 정도)이 존재하는 경우의 연구는 미미한 실정이다. 특히 본 연구팀이 잠정적으로 설정하여 수행하고 있는 군분리공정 개발 관점에서의 연구는 전무한 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 전 연구결과 즉, Np이 TBP 및 DEHPA 추출 단계에 각각 분산되어 있어, 방사성 핵종의 확산 방지 측면에서 Np을 TBP 추출단계에서 일괄적으로 처리하기 위한 Np의 산화/추출 거동과 공존하는 원소들의 영향을 고찰하였다

## 2. 실험

### 가. 모의 용액 제조

모의용액은 본 연구의 관심 핵종인 Np에 미량의 U과 MA/RE의 대표원소로 Nd 및 Y, 알카리금속의 Cs, 알카리토금속의 Sr, 그리고 용매추출 시 문제 핵종으로 작용하고 있는 Zr, Mo 및 Fe 등이 함유되어 있는 9성분계로 구성하였다. 각 원소의 화학적 조성 및 농도는 Table 1과 같다.

나. 실험방법

모든 실험은 회분식으로, 산화 시험은 20ml 용량의 vial에 모의용액과 산화제를 일정량 취한 후, 추출 시험은 산화된 모의용액과 추출제인 TBP/n-dodecane을 O/A=1로 취한 후, 온도 및 시간 조절기가 부착된 진탕기을 이용 각각 30분간 진탕하여 완전히 평형이 이루어 지도록 한다. 그런 다음 상분리하여 수용상에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 수행하였다.

다. 분석

U, Zr, Mo, Nd및 Y농도는 ICP로, 기타 Fe, Cs 및 Sr은 A.A로, 그리고 방사성 동위 원소인 Np-237은 LSC로 분석하였으며, 질산농도는 자동 적정 분석기로 측정하였다. 그리고 추출율은 다음식에 의해 계산하였다.

추출율(%)= 100 x RD/(1+RD)

여기서 R : O/A (organic phase volume/aqueous phase volume)

D : 분배계수(distribution coefficient)

3. 결과 및 토의

가. Np-$HNO_3$ 계

(1) 산화제 영향

Fig.1에는 산화제 $K_2Cr_2O_7$ 및 $NH_4VO_3$의 농도 변화에 따르는 Np과 U의 추출율로서, U의 경우 산화제의 종류 및 농도에 거의 영향이 없이 약 92% 정도가 추출되었다. 이는 U이 TBP에 대한 추출성이 좋은 U(VI) 즉, $UO_2^{2+}$로 존재하는데, 그리고 산화제가 첨가되는 경우 또한 V(V) 및 Cr(VI)의 표준환원전위가 각각 1.0V, 1.38V로 U(VI)/U(VI)의 0.38V 보다 커, U의 산화가 상태가 변화하지 않고 U(VI)로 존재하는데 기인한다. 반면에 Np은 산화제가 첨가되지 않은 경우 약 12% 정도가 추출되었다. 이는 2M 질산에서 Np(V)가 약 90% 정도 존재한다는 Tanaka의 결과와 유사한 경향으로, Np(V)의 분배계수가 0.01정도임을 고려할 때 본 연구에서 사용된 Np은 Np(V)가 88%, 기타 Np(VI) 및 Np(VI)가 12% 정도임을 알 수 있다. 그리고 $K_2Cr_2O_7$의 경우 $NH_4VO_3$보다 약 10  20% 정도 증가하고 있어, $K_2Cr_2O_7$가 보다 강력한 산화제임을 알 수 있다. 또한 산화제의 농도가 증가할 수록 Np의 추출율이 다소 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 다음과 같은 반응식으로부터 설명될 수 있다.

< $K_2Cr_2O_7$ 경우 > $NpO_2^+ + 1/6\ Cr_2O_7^{2-} + 14/6\ H^+ \rightarrow NpO_2^{2+} + 1/3\ Cr^{3+} + 7/6\ H_2O$

$$[NpO_2^{2+}]/[NpO_2^+] = K\ [Cr_2O_7^{2-}]^{1/6}\ [H^+]^{14/6}/[Cr^{3+}]^{1/3}\ ;\ K= 7.74 \times 10^3$$

< $NH_4VO_3$ 경우 > $NpO_2^+ + VO_2^+ + 2\ H^+ \rightarrow NpO_2^{2+} + VO^{2+} + H_2O$

$$[NpO_2^{2+}]/[NpO_2^+] = K\ [VO_2^+][H^+]^2/[VO^{2+}]\ ;\ K = 2.91 \times 10^{-3}$$

여기서 K는 산화 반응의 평형상수로서, 각각의 표준환원전위로부터 계산된 이론 값이다. 또한 산화된 $NpO_2^{2+}$의 TBP에 대한 추출 반응은 다음과 같다.

$$NpO_2^{2+} + 2\ NO_3^- + 2\ \underline{TBP_f} \rightarrow \underline{NpO_2(NO_3)_2\ 2TBP}$$

$$D_{Np(VI)} = k\ [NO_3^-]^2\ [TBP_f]^2$$

여기서 $D_{Np(VI)}$는 Np(VI)의 분배계수이며, k는 추출 반응의 평형상수이다. 상기 식으로부터 Np(V)에서 Np(VI)로의 산화는 산화제의 농도 및 $H^+$ 농도에, Np(VI)의 추출은 $NO_3^-$ 농도와 TBP 농도에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 Np의 추출율을 증가시키기 위해서는 $K_2Cr_2O_7$와 같은 강력한 산화제를 이용하는 것이 효과적이지만, 강력한 산화제의 이용은 공존하는 타 원소에 영향을 미칠 수 있다. 즉, Ru은 모두 $RuO_4$로 산화시켜 휘발하게 되고, Ce은 TBP에 추출성이 높은 Ce(IV)로 전환하게 되어, U과 Np만을 공추출하고 기타 원소는 모두 추잔상에 잔존하려는 본 연구의 목적을 만족시키지 못하고 있다. 그러므로 산화력은 떨어지지만 Np만을 산화시키고 기타 원소에는 별 영향을 미치지 않는 $NH_4VO_3$를 산화제로, 이 경우 1 g/l 이상에서는 거의 추출율의 변화가 적어 1g/l의 농도로 고정하여 수행하였다.

(2) 질산 농도의 영향

Fig. 2는 질산 농도 변화에 따르는 Np의 추출율로서, 산화제의 첨가 여부에 관계 없이 질산 농도에 따라 추출율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 산화제가 첨가(1 g/l의 $NH_4VO_3$)된 경우 질산 농도가 증가함에 따라 Np(VI)의 산화량이 증가하고, 추출 또한 $NO_3^-$ 농도가 증가하여 추출이 증가된 것으로 사료된다. 반면에 산화제가 첨가되지 않은 경우 4M의 질산 용액에서 약 56%가 추출되었는데, 이는 불균등화 반응에 의거 Np(V)가 TBP에 추출성이 좋은 Np(VI) 및 Np(IV)으로 일부 전환된 데 기인하는 것 같다.

나. Np-x element(x : U, Zr, Mo, Fe, Nd)-$HNO_3$ 계

Fig. 3에는 이성분계를 구성하기 위하여 첨가된 원소의 농도 변화에 따른 Np 추출율이 각각 나타나 있다. Mo, Fe 및 Nd 등이 첨가되는 경우 75 ±3% 로, Np이 단독으로 존재할 때의 추출율이 약 75% 정도임을 고려할 때, 상기 원소들은 Np의 산화추출에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나 U이 첨가되는 경우, 비록 5g/l 미만에서는 75 ±2% 정도에서 추출되지만, 대체적으로 U의 농도가 증가할 수록 감소하는 경향이며, 10g/l U의 경우 약 67%가 추출되고 있다. 이는 TBP에 대한 추출능이 $UO_2^{2+}$ > $NpO_2^{2+}$으로 그리고 U-TBP 간의 착물이 Np-TBP의 착물 보다 상대적으로 강하게 결합하는 것으로 알려져 있어 우선적으로 U이 추출될 것이며, 이로 인하여 Np의 추출에 소요될 자유 TBP의 농도가 상대적으로 감소한데 기인하는 것 같다. 반면에 Zr이 첨가될 경우 Zr의 농도에 따라 88 ±2% 로 Zr의 양에는 별 영향이 없으나, Np이 단독의 추출율인 75% 보다 약 13  15% 정도가 증가된 것으로, Zr의 존재 여부가 Np의 추출에 상승효과로 작용하고 있음을 알 수 있다. 이는 TBP에 대한 Np(VI)의 분배계수가 높은 것을 고려하여 볼 때, Zr이 Np(VI)와 착물을 형성하여 추출되기 보다는, $NH_4VO_3$에 의한 Np(V)의 산화반응 시 촉매로 작용하는 데 기인하는 것 같다.

다. Np-U-Zr-$HNO_3$ 계

Fig. 4에는 U과 Zr의 농도 변화에 따르는 Np의 추출율이 나타나 있다. 삼성분계 또한 Zr의 양에는 거의 영향이 없으나, U의 농도에 따라서는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히 10g/l의 U이나 6g/l의 Zr이 단독으로 존재하는 경우 Np의 추출율이 각각 67.3%, 87.7% 인데 반하여, 10g/l의 U과 6g/l의 Zr이 공존하고 있는 경우 약 82.8% 정도였다. 이는 U 및 Zr이 각각 Np의 추출에 감소 및 상승 효과로 작용하는데, 이들이 공존하고 있을 때에는 상기 효과가 동시에 작용한데 기인한 것 같다. 그러나 5 g/l 이하의 U이 함유되어 있는 경우 U의 농도에 증가에 따라 Np의 추출은 다소 감소하는 경향이나, 88 ±2%로 거의 실험 오차 내에서 존재하고 있어 U의 영향은 없는 것 같으며, 단지 Zr에 의한 상승 효과만이 작용되는 것 같다.

라. Np-U-Zr-Mo-Fe-Nd-Y-Cs-Sr-$HNO_3$ 계

Fig. 5에는 9성분계 구성 시 첨가된 각 원소의 추출율이 나타나 있다. Np과 U을 제외하고는 TBP에 대한 각 원소의 분배계수 값이 0.01 이하로 매우 적은데 기인하여 약 5% 미만이 추출되었으며, Np은 약 89%, U은 약 95% 정도가 추출되었다. 이는 U 및 Zr의 농도를 각각 2g/l, 6g/l으로 구성한데 기

인하며, 다성분계 용액을 대상으로 0.1 M 이상 U의 농도에서 Np을 90% 이상 회수했다는 Koch의 결과와 유사하다. 이상의 결과로부터 미량의 U이 함유된 용액에서 Np의 산화가 상태의 조정을 통하여 U과 Np만을 공추출하여 분리할 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

1. Np-$HNO_3$계에서의 Np의 산화는 산화제 및 질산 농도에, 추출은 질산 및 TBP 농도에 영향을 받고 있다. 산화제가 첨가되지 않은 경우 2M $HNO_3$에서 약 12%의 Np이 추출된 반면에, 4M $HNO_3$에서는 불균등화 반응에 의거 약 56%가 추출되었다. 그러나 1 g/l의 $NH_4VO_3$ 산화제가 첨가된 경우 Np(VI)로의 산화로 2M $HNO_3$에서도 약 75%가 추출되었다.

2. Np-x element-$HNO_3$계에서의 Np 추출은 U과 Zr이 각각 첨가되는 경우를 제외하고는 첨가된 원소 즉, Mo, Fe 및 Nd 에는 거의 영향이 없다. U이 첨가된 경우 U 농도에 따라 감소하며, 10g/l의 U 경우 약 67%가 추출되었다. 반면에 Zr이 첨가된 경우 Zr의 농도에는 별 영향이 없이 88 ±2% 에서 추출되었다. 이는 Np이 단독으로 존재할 때의 추출율인 75% 보다 약 13  15% 정도가 증가된 것으로 Zr의 존재 여부가 Np의 추출에 상승 효과로 작용하고 있음을 알 수 있다.

3. Np-U-Zr-$HNO_3$계에서의 Np 추출율은 2성분계와 같이 Zr의 농도에는 거의 영향이 없으나, U의 농도 증가에 따라서는 추출율이 다소 감소하였다.

4. 9 성분계(Np-U-Zr-Mo-Fe-Nd-Y-Cs-Sr-$HNO_3$)에서의 각 원소의 추출율은 Np과 U을 제외하고는 첨가된 각 원소는 거의 5% 이내에서 추출되었으며, Np 및 U의 추출율은 각각 89%, 95% 였다

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. OECD Final Report, NEA/PTS/DOC(98)4, (1998)
2. Lelievre, D., Boussier, H., Grouiller, J. P. and Bush, R. P., EUR-17485, (1996)
3. Morita, Y. and Kubota, M., JAERI-M-84-043 (1984)
4. Fabienne, W., CEA-R-5478 (1989)
5. Srinivassan, N. et. al., BARC-734 (1974)

6. Lee, E.H., Kim, K.W., Lim, J.G., et. al., *J. Korean Ind. & Eng. Chem.* 9(2), 232(1998)

7. Kondo, Y. and Takitsuka, T., JAERI-M-94-067 (1994)

8. Germain, M., Gourisse, D. and Sougnez, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 245(1970)

9. Kolarik, Z. and Dressler, P.: *Solv. Extr. & Ion Exch.,* 7(4), 625(1989)

Table 1. Chemical composition and concentration of Simulated HLW

| Element | Compound | Concentration, (M) | |
|---|---|---|---|
| | | Estimate HLW | Simulated HLW |
| Np | Np-237 | 0.0015 | Tracer |
| U | $UO_2(NO_3)_2$ $6H_2O$ | 0.0076 | 0.008 |
| Zr | $ZrO(NO_3)_2$ $2H_2O$ | 0.069 | 0.066 |
| Mo | $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$ | 0.069 | 0.069 |
| Fe | $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$ | 0.038 | 0.038 |
| Nd | $Nd(NO_3)_3$ $9H_2O$ | 0.0434 | 0.043 |
| Y | $Y(NO_3)_3$ $5H_2O$ | 0.0084 | 0.008 |
| Cs | $Cs(NO_3)$ | 0.0371 | 0.037 |
| Sr | $Sr(NO_3)_2$ | 0.0165 | 0.017 |
| $H^+$ | $HNO_3$ | 2.0 | 2.0 |

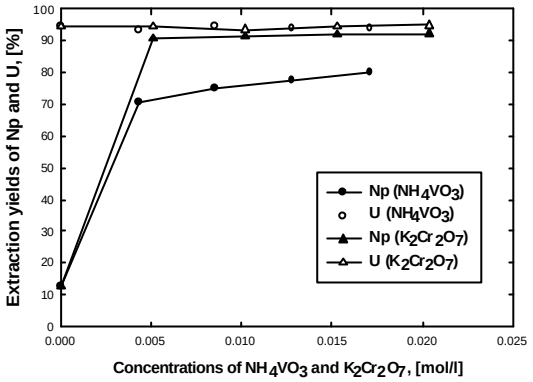



Fig. 1. Extraction yields of U and Np with concentration of $NH_4VO_3$ and $K_2Cr_2O_7$ at 2M $HNO_3$ and 30% TBP.

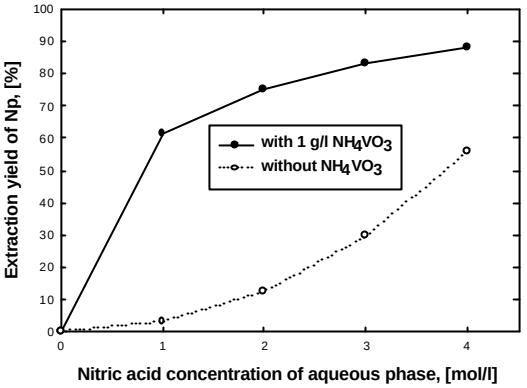



Fig. 2. Extraction yields of Np with concentration of $HNO_3$ at 30% TBP.

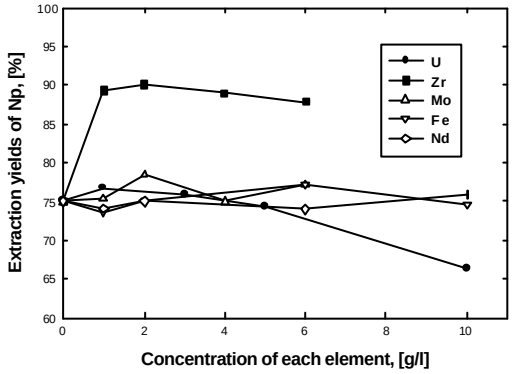
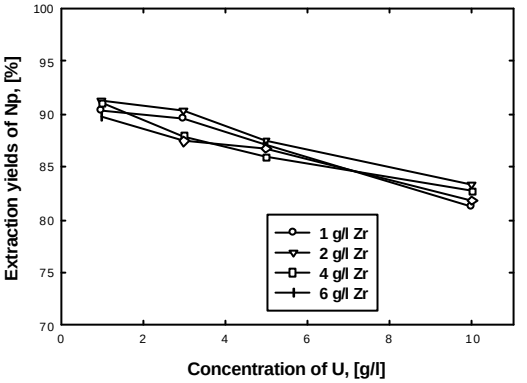



Fig. 3. Extraction yields of Np with concentration of each element in Np- x element -2M $HNO_3$ system at 1 g/l $NH_4VO_3$ and 30% TBP.



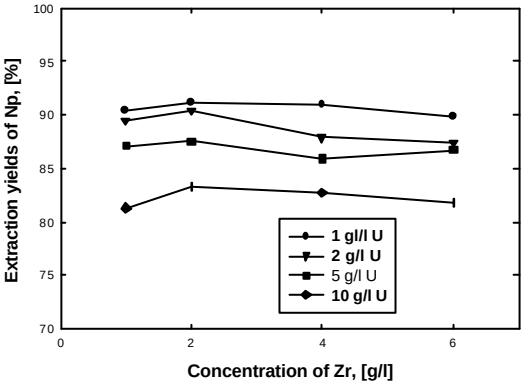




Fig. 4. Extraction yields of Np with concentartion of U and Zr in Np-x U-y Zr- 2M $HNO_3$ system at 1g/l $NH_4VO_3$ and 30% TBP.

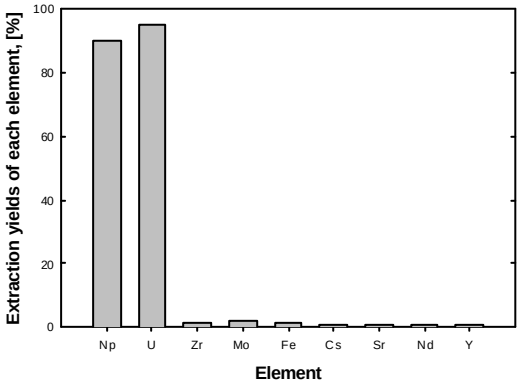



Fig. 5. Extraction yields of each element in 9 components-2M $HNO_3$ system at 1g/l $NH_4VO_3$ and 30% TBP.