

TBP/DBP의 Tc 용매추출 및 Zr, Mo, Fe, Y의 Crud 형성에 관한 연구

Solvent extraction of Tc and crud formation of Zr, Mo, Fe, Y by TBP/DBP extractant

양한범, 이일희, 김영복, 박효국, 송병철

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Tc, Zr, Mo, Fe, Y 등 다양한 핵종이 포함되어 있는 방사성폐기물을 대상으로 잔존 우라늄 제거공정에 30% Tributyl phosphate (TBP)와 70% n-dodecane (NDD)이 사용된다. Metal - HNO₃ - (TBP/DBP)/NDD 용매추출계에서, Tc의 용매추출 및 Zr, Mo, Fe, Y의 Crud 형성에 미치는 TBP/DBP의 영향에 대해 실험하였다. 한국원자력연구소 방사선조사시설 (조사선원 : ⁶⁰Co, 95,000 Ci)에서 TBP를 1x10⁶ - 1x10⁸ rad로 조사시킨 후 TBP 농도와 TBP에 함유되어 있는 방사선 분해생성물인 DBP (dibutyl phosphate)의 농도를 분석하였으며, TBP/DBP의 ⁹⁹Tc의 추출에서 TBP와 DBP 농도, 질산 농도, TBP의 방사선 조사선량의 영향에 대해 조사하였으며, Zr, Mo, Fe, Y의 Crud 형성조건 대해 고찰하였다.

Abstract

30% Tributyl phosphate (TBP) and 70% n-dodecane (NDD) is used for the removal of a small amount of uranium by extraction from radioactive waste containing of various nuclide include Tc, Zr, Mo, Fe and Y. This study was carried out to evaluate the radiolysis effect of tributyl phosphatethe on the formation condition and Tc extraction behavior in the Metal - HNO₃ - (TBP/DBP)/NDD solvent extraction system. TBP was irradiated(1x10⁶ - 1x10⁸ rad) in the radiation facility in KAERI (radiation source : ⁶⁰Co, 95,000 Ci). The content of DBP(dibutyl phosphate), the degradation products of TBP, was analysed with liquid chromatography. For the Tc extraction, It were tested about several parameter, concentration of TBP and DBP, nitric acid concentration, effect of irradiation absorbed dose of TBP. We are also discussed the effect of radiolysis products on the formation condition of Tc, Zr, Mo, Fe and Y in the extraction system.

1. 서론

원자력 선진국에서는 고준위 방사성폐기물이 자연환경과 인간에 미치는 영향을 최소화하고 재활용하기 위한 장반감기 핵종(long lived radionuclide)의 분리 및 회수 연구가 용매추출법을 중심으로 이루어지고 있다.

본 연구실에서는 유기인산 계열의 추출제인 TBP (tributyl phosphate), DEHPA (di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)를 사용하여 Am과 Eu의 상호 분리연구를 수행한 바 있다 [1-2]. 그러나 장반감기 핵종 분리공정에서 취급하는 방사성폐액은 일반적으로 방사능준위가 매우 높기 때문에 공정에 사용되는 유기추출제의 방사선 분해(radiolysis)가 일어나게 되고 이로부터 생성된 여러 가지 분해생성물은 분리공정의 효율을 저하시키는 작용을 한다. 고준위 방사성폐액에는 미량의 U (<2g/L)이 존재하게 되는데 U은 소멸처리과정에서 독성으로 작용하여 먼저 제거되어야 한다. U은 질산용액중에서 6가의 우라닐(UO_2^{+2}) 이온으로 존재하는데 이는 추출제인 TBP에 의해 쉽게 제거될 수 있다. 그리고 Zr의 경우는 30% TBP의 경우만 약간 추출될 뿐 그 이하의 TBP 농도에서는 거의 추출이 되지 않는 특성이 있다. 이상과 같은 연유로 Tributyl phosphate (TBP)는 방사성 액체폐기물에 함유되어 있는 잔존 우라늄 제거 및 처리에 중요한 용매추출제로 사용되고 있다. 장반감기 핵종분리에서 취급하는 방사성폐액은 방사능준위가 높기 때문에 실험에 사용되는 용매추출제의 방사선 분해(radiolysis)가 일어나게 되고 이로부터 생성된 여러 가지 분해생성물은 분리효율을 저하시키는 작용을 하며, TBP 추출제의 방사선 분해산물로는 DBP, MBP 및 PO_4^{3-} 등으로 알려져 있다. TBP의 방사선분해에 인한 영향을 보면, 첫째는 TBP의 실질적인 유효농도가 감소하게 되어 방사성핵종의 분리효율을 저하시키는 작용을 하게된다. 둘째는 분해생성물이 금속이온과 반응하여 부반응(side reaction) 및 crud 형성의 원인이 된다[3-8]. 이와같은 사례를 보면 TBP의 방사 분해로 생성되는 DBP는 Zr, Mo, Fe, Y, 및 U과 착화합물을 형성하여 TBP와 희석제 용액 중에 안정한 화합물 형태로 존재하게 된다. 그리고 Tc, Zr은 U과 공추출되어 완전하게 분리되지 않는다. 방사선 분해는 TBP 추출제 뿐만 아니라 함께 사용되는 희석제에 관하여서도 일어나게 된다. 따라서 공정 관리 측면에서 일정한 주기마다 TBP 추출제를 세정하여 추출효율의 저하를 방지하고 있다. 따라서 금속 원소의 용매추출에 사용되는 TBP 추출제에 대한 방사선 분위기에서의 열화현상, 내방사선에 대한 방사 화학적 특성시험 및 TBP 및 TBP의 분해 생성물에 대한 정량분석이 요구된다.

^{99}Tc 는[9-13] 반감기가 길고 방사성 독성이 클 뿐만 아니라 환경에 대한 영향이 큰 핵종으로 특별한 관리가 요구되는 핵종이다. Tc는 -1가부터 +7가까지 존재하여 화학적인 측면에서 볼 때 매우 복잡한 원소로서 수용상에서 제일 안정한 산화상태는 +7가이며, 두 번째로 안정한 산화상태는 +4가이다. 핵연료를 질산으로 용해시키면 Tc는 TcO_4^- 로 존재하며 Tc(IV)는 TBP에 추출이 안 되는 특성이 있다.

본 연구는 ^{60}Co γ -선을 조사한 TBP의 방사선 분해생성물의 정량분석과 Tc의 용매추출 및 Zr, Mo, Fe, Y의 Crud 형성에 미치는 TBP/DBP의 영향에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

TBP, Dibutyl phosphate(60%)/Monobutyl phosphate(40%) 및 dodecane는 Merck 제품, Dibutyl phosphate(97%)는 Acros organics Co 시약, $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 은 Aldrich 시약, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 은 Showa 시약, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 은 Rare Metallic Co. 시약, 그리고 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 는 Kanto 시약을 사용하였으며, 방사성동위원소 ^{99}Tc 는 영국의 AEA Technology 제품을 사용하였다.

2.2 기기

본 실험에 사용한 분석기기는 Liquid Chromatography-Mass Spectrometer (Hewlett-Packard사의 100 series)를 사용하였으며, 추출실험은 온도 및 시간 조절이 가능한 진탕기(Jeio Tech, 모델: SI-900R)를 사용하였다. 비방사성 금속원소의 농도분석은 유도쌍 결합 플라즈마 분광기(Jobinyvon, 모델: JY 38 plus), 방사성 동위원소는 Ge(Li) 검출기의 다중과고분석기(Multichannel analyzer(MCA), Oxford Co.)와 Liquid Scintillation analyzer (LSC, Packard, 모델 2500 A/B)로 분석하였다.

2.3 ^{60}Co γ -선 조사

시약급 TBP를 100ml 씩 취한 다음 동일한 조건에서 조사선량이 1×10^6 rad, 1×10^7 rad, 3×10^7 rad, 7×10^7 rad 및 1×10^8 rad 조사하였다. 방사선 조사선원은 ^{60}Co (95,000 Ci)을 사용하였으며, 조사선량은 일반적인 조사 대상인 추출제들의 피로화 되는 값 (threshold level)이 약 10^6 rad 이상인 점을 고려하여 이를 기준으로 최대 1×10^8 rad까지 상온의 공기분위기 상태에서 조사하였다.

2.4 추출제의 전처리

TBP 및 DBP 추출제는 추출실험에서 사용하기 전에 실험조건과 동일한 농도의 질산용액과 1:1의 부피비로 전처리(pre-equilibrium) 한 후 사용하여 TBP 및 DBP의 질산추출로 인한 영향을 배제시켰다.

2.5 실험방법

추출실험은 실험조건에 따라 용량 8ml인 유리용기에 수용상의 금속용액과 유기상 추출제를 각각 2ml 씩 취한 다음 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기(Jeio Tech, 모델: SI-900R)로 평형이 될 때까지 60분간 진탕시킨 후 완전히 수용상과 유기상의 상분리가 일어나도록 2시간 방치 한 후 수용상과 유기상 중에서 일정량을 취하여 ICP 또는 MCA, LSC 방사선계측기로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TBP의 분해생성물 분석

^{60}Co γ -선으로 조사시켜 얻은 TBP의 분해생성물은 Gas Chromatography/Mass Spectrometer (Jeol Co의 JMX-SX 100A) 측정결과, ^{31}P -NMR 스펙트럼 측정결과 (Bruker사의 DMX600 (600 MHz)), IR 스펙트럼은 적외선분광기 (Beckman model IR-4200)를 사용하여 측정한 IR 스펙트럼 분석 그리고 액체 크로마토그래피

(Hewlett-Packard사의 100 series) 및 이온 크로마토그래피 분석 (Dionex사의 DX-100 사용) 결과, TBP의 ^{31}P -NMR 스펙트럼 분석결과, 질량분석스펙트럼 분석결과 및 이온 크로마토그래피를 이용한 분석결과로부터 TBP의 감마 방사선에 의한 방사선 분해 생성물로는 DBP, MBP 및 PO_4 등이 주로 생성된다는 사실이 밝혀졌으며 이들 분석결과는 상호 일치함을 알 수 있었다 [7]. TBP의 방사선분해는 HDBP와 H_2MBP 를 거쳐서 H_3PO_4 (orthophosphoric acid)를 생성하는 과정으로 진행된다고 판단된다. 본 실험에서는 TBP의 감마 방사선에 의해 생성되는 주요 분해생성물로 밝혀진 DBP 및 MBP의 정량을 위한 액체 크로마토그래피로 방사선 흡수선량이 $1 \times 10^6 \text{ rad} \sim 1 \times 10^8 \text{ rad}$ 인 TBP를 분석한 결과, 흡수선량이 $1 \times 10^6 \text{ rad}$ 에서 DBP 생성율은 0.057%, $1 \times 10^8 \text{ rad}$ 일때 DBP 생성율은 3.538%로 분석되었다.

3.2. Zr, Mo, Fe, Y의 Crud 형성[3-8]

방사성폐액의 용매추출을 방해하는 현상은 수용상과 유기상의 계면에 형성되는 “crud” 현상은 고체 침전물에 의해 안정화된 에멀전이 원인된다고 알려져 있다. Crud 형성현상과 관련하여 Metal - 2M HNO_3 - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계에서 핵분열생성물의 crud 형성조건에 대해 실험하였다.

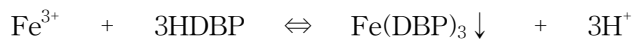
3.2.1 TBP 추출제의 방사선 조사 영향

TBP 추출제의 방사선 조사가 crud 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 방사선 미조사 TBP 추출제와 $1 \times 10^8 \text{ rad}$ 방사선 조사시킨 TBP 추출제를 사용하여 Eu, Zr, Y, Fe, Nd, Mo와 crud 형성 여부를 관찰하였다. Fig 1은 방사선 미조사 TBP 추출제와 $1 \times 10^8 \text{ rad}$ 방사선 조사시킨 TBP 추출제에 대해 crud가 형성된 Zr, Fe, Y에 대한 그림이다. Fig. 1에서 보는바와 같이 Zr, Fe, Y는 미조사 TBP 추출제에 대해서는 crud가 형성되지 않았으나, 방사선 흡수선량이 $1 \times 10^8 \text{ rad}$ 로 방사선 조사시킨 TBP 추출제에 대해 crud가 형성되는 것을 알 수 있다. 따라서 Metal - 2M HNO_3 - (30% TBP + DBP)/NDD 용매추출계에서 나타나는 crud 형성에 대한 실험은 Zr, Fe, Y와 용매추출시 항상 문제가 된다고 알려진 Mo를 추가하여 총 4가지 원소(Zr, Fe, Y, Mo)에 대해 실험하였다.

3.2.2. Fe - 2M HNO_3 - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계

Table 1은 Fe - 2M HNO_3 - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계에 대해서 DBP 농도는 0.005M ~ 0.09M 그리고 Fe 농도는 0.001M ~ 0.02M, 25℃에서 1 시간동안 추출했을 때 crud 형성현상에 대한 실험결과를 나타낸 것이다. Fe 농도와 DBP 농도가 증가할수록 crud는 잘 형성되었으며, 생성량도 증가하였다. Table 2은 Fe - 2M HNO_3 - DBP/NDD 추출계에 대해서 DBP 농도는 0.005M ~ 0.09M, 그리고 Fe 농도는 0.001M ~ 0.02M, 25℃에서 1 시간동안 추출했을 때 crud 형성현상에 대한 실험결과를 나타낸 것이다. Table 1과 Table 2의 결과를 상호비교하여 보면 동일한 실험조건에서 TBP가 존재하므로써 crud 형성이 현저히 억제되고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 경우엔 TBP가 crud 형성을 감소시켜 주는 modifier의 역할을 하였다고 판단된다. crud가 형

성되는 원인은 Fe가 DBP와 Fe(DBP)₃ 착물을 형성하면서 만들어지는 미세한 Fe(DBP)₃ 침전물들이 유기상과 수용상의 계면에서 침적하게 되고 이러한 모든 침전물은 에멀전의 안정화와 crud의 생성의 주된 요인으로 보여진다. 그리고 DBP는 계면활성제 (surfactant) 성질도 가지고 있어서 유기상과 수용상의 상 분리를 방해하므로, DBP가 존재하면 액적들의 합체시간이 점점 길어진다고 한다. Fe는 DBP와 Fe(DBP)₃ 착물 형성반응은 다음과 같이 표시된다.

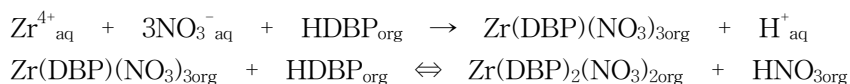


실제 용매추출 공정에 있어서 발표된 자료에 의하면 Fe의 침전거동은 Fe(DBP)₃ 형성과 관련이 있으며, HDBP 농도가 3g/L 이상이 되면 침전이 형성되었다고 보고된 바 있다.

3.2.3. Zr - 2M HNO₃ - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계

Table 3은 Zr - 2M HNO₃ - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계에 대해서 DBP 농도는 0.005M ~ 0.09M 그리고 Zr 농도는 0.001M ~ 0.02M, 25℃에서 1 시간동안 추출했을 때 crud 형성현상에 대한 실험결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 보면 Zr 농도와 DBP 농도가 증가할수록 crud는 잘 형성되었으며 생성량도 증가한다고 볼 수는 있으나 Table 1의 결과에서 나타난 Fe의 경우와는 달리 Zr의 경우는 DBP 농도가 0.01M 이하에서는 crud가 형성 안되었으며 Zr 농도와 DBP 농도가 크다고 crud가 형성되지는 않았다. 실험한 조건에서 Zr과 HDBP의 crud 형성은 0.5 < HDBP/Zr < 11.25 인 조건에서 나타났다.

Zr의 경우 TBP의 방사전 분해생성물인 DBP와 zirconium dibutyl phosphate (ZrO(DBP)₂) 화합물을 생성하여 crud를 만드는 침전물로 보고된 바 있다. ZrO(DBP)₂는 친수성(hydrophilic)의 성질뿐만 아니라 소수성(hydrophobic) 성질 때문에 에멀전화합물(emulsifying agent)로 작용한다고 보고되었으며, Zr과 HDBP의 침전물이 3M HNO₃에서도 생성되지만 crud가 생성되지 않는 이유는 HDBP가 거의 TBP 상에만 존재하고 있어 유기 TBP상이 수용상과 접촉할 때 Zr 염이 용해도적(solubility product)에 도달하지 못하기 때문이다. 그리고 HDBP는 계면활성제 (surfactant) 성질도 가지고 있어서 유기상과 수용상의 상 분리를 방해한다. 따라서 DBP가 존재하면 액적들의 합체시간이 점점 길어진다. 30% TBP/NDD에 대해서 TBP에 함유되어 있는 HDBP와 Zr과 반응식은 다음과 같이 표시된다.



HDBP/Zr < 0.5에서는, 반응식 (2)와 같이 진행되어 유기상에 대해 용해성인 Zr(DBP)(NO₃)_{3org} 착물을 형성한다. 그러나 HDBP/Zr ≥ 0.5에서는, 반응식 (3)과 같이 진행되어 반응식 (2)의 Zr(DBP)(NO₃)_{3org} 착물은 HDBP와 결합하여 유기상에 대해 용해도가 낮은 Zr(DBP)₂(NO₃)_{2org} 착물을 이루어 점점 침전을 이루게 된다. 실제 용매

추출 공정에 있어서 발표된 자료에 의하면 Zr 침전은 TBP 방사선 분해생성물에 의해 Zr이 추출된 후 유기상에서 일어나며, 이러한 현상은 용매가 잘 혼합되지 않은 추출조 영역에서 발생한다고 한다.

3.2.4. Mo - 2M HNO₃ - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계

Mo - 2M HNO₃ - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계에 대해서 DBP 농도는 0.005M ~ 0.09M 그리고 Mo 농도는 0.001M ~ 0.02M, 25℃에서 1시간동안 추출했을 때 crud 형성현상에 대한 실험결과를 보면 용매추출시 항상 문제가 된다고 알려진 Mo의 경우 본 실험조건에서는 crud가 형성되지 않았으므로 위와같은 실험조건에서 Mo 단일원소에 대해서는 Mo가 crud 형성원인은 아닌 것으로 판단된다.

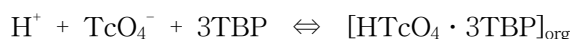
3.2.5. Y - 2M HNO₃ - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계

Table 4는 Y - 2M HNO₃ - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계에 대해서 DBP 농도는 0.005M ~ 0.09M 그리고 Y 농도는 0.001M ~ 0.02M, 25℃에서 1시간동안 추출했을 때 crud 형성현상에 대한 실험결과를 나타낸 것이다. Y 농도와 DBP 농도가 증가할수록 crud는 잘 형성되었으며, 생성량도 증가하였다. Table 5는 Y - 2M HNO₃ - DBP/NDD 추출계에 대해서 DBP 농도는 0.005M ~ 0.09M, 그리고 Y 농도는 0.001M ~ 0.02M, 25℃에서 1시간동안 추출했을 때 crud 형성현상에 대한 실험결과를 나타낸 것이다. Table 4와 Table 5의 결과를 상호비교하여 보면 동일한 실험조건에서 TBP가 존재하므로 crud 형성이 현저히 억제되고 있음을 알 수 있다. 따라서 Y도 Fe의 경우와 마찬가지로 TBP가 crud 형성을 감소시켜 주는 modifier의 역할을 하였다고 판단된다.

3.3 Tc의 용매추출[9-13]

3.3.1. HNO₃ 농도 영향

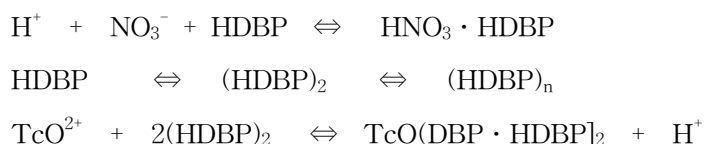
Fig. 2는 방사선 조사하지 않은 30% TBP/NDD 추출제로 0.5M ~ 3.0M HNO₃ 용액에서 ⁹⁹Tc 추출결과를 도시한 그림이다. 실험에 사용한 TBP는 실험조건과 동일한 농도의 질산용액과 1:1 부피비로 전처리 (pre-equilibrium)한 다음 실험하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 질산농도가 증가할수록 ⁹⁹Tc 추출율은 감소하여, 0.5M HNO₃일 때 43.5%, 1.0M HNO₃ 일 때 40.1%, 2.0M HNO₃ 일 때 24.5%, 3.0M HNO₃ 일 때 13.6%의 ⁹⁹Tc가 추출되었다. 질산용액에서 TBP에 의한 반응식은 다음과 같다.



3.3.2. DBP 농도 영향

Fig. 3은 방사선 조사하지 않은 30% TBP/NDD에 DBP를 첨가한 혼합추출제로 2M HNO₃에서 DBP 농도를 0.01M ~ 0.09M까지 변화시킨 후 ⁹⁹Tc 추출결과를 도시한 그림이다. 실험에 사용한 TBP와 DBP 혼합추출제는 2M HNO₃ 용액과 1:1 부피비로

전처리(pre-equilibrium)시킨 다음 사용하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 30% TBP 추출제에 첨가한 DBP 농도가 증가시킬 때 ^{99}Tc 추출율 변화는 약 2%를 나타내고 있다. 0.01M DBP일 때 25.4%, 0.03M DBP일 때 26.1%, 0.05M DBP일 때 25.9%, 0.09M DBP일 때 27.8%의 ^{99}Tc 가 추출되었다. Tc(IV) 인 TcO_2^+ 는 DBP에 쉽게 추출되지만, 질산농도가 증가할수록 추출율은 급격히 감소하는 현상을 보인다. 그리고 DBP는 유기상에서 이량체(dimer)로 존재한다.



3.3.3. TBP 방사선 조사선량의 영향

Fig. 4는 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ rad까지 방사선 조사시킨 30% TBP/NDD 추출제로 2M HNO_3 에서 ^{99}Tc 추출결과를 도시한 그림이다. 실험에 사용한 30% TBP/NDD 추출제는 2M HNO_3 용액과 1:1 부피비로 전처리(pre-equilibrium)시킨 다음 사용하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 방사선 조사 흡수선량이 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ rad일 경우엔 ^{99}Tc 추출율은 23.8%로 변화가 없었으며, 3×10^7 rad 부터 ^{99}Tc 추출율이 증가하였다. 3×10^7 rad 일 때 24.1%, 7×10^7 rad 일 때 25.1%, 1×10^8 rad 일 때 25.4%의 ^{99}Tc 가 추출되었다. 동일한 ^{99}Tc 농도에 대하여 TBP 추출제의 방사선 흡수선량이 증가할수록 ^{99}Tc 추출율이 증가하는 현상은 TBP의 방사선분해로 생성된 DBP에 기인하는 것으로 판단된다.

3.3.4. TBP 농도 영향

Fig. 5는 방사선 미조사 TBP와 DBP 추출제를 사용하여 2M HNO_3 용액에서 TBP 농도를 5% ~ 40%까지 변화시킨 후 ^{99}Tc 에 대한 추출실험 결과를 도시한 그림이다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 TBP 농도가 증가할수록 ^{99}Tc 추출율은 급격히 증가하였다. 따라서 ^{99}Tc 추출에 미치는 TBP 영향이 매우 크다는 사실을 알 수 있다.

4. 결론

^{60}Co γ -선의 흡수선량이 1×10^6 rad ~ 1×10^8 rad 조사한 TBP에 대한 방사선 분해 생성물인 DBP의 분해 생성율을 액체크로마토 그래피법으로 정량분석하였다. 흡수선량이 1×10^6 rad에서 DBP 생성율은 0.057%, 1×10^8 rad일 때 DBP 생성율은 3.54%로 분석되었다. TBP의 방사선 분해생성물인 DBP와 MBP가 ^{99}Tc 추출에 미치는 영향에 대한 실험결과, 미조사 30%M TBP인 경우 ^{99}Tc 추출율이 7%에서 1×10^8 rad 조사시킨 30%M TBP에 대해선 ^{99}Tc 추출율이 44.1% 증가되었다. 따라서 TBP 방사선 분해생성물이 ^{99}Tc 추출에 미치는 영향이 절대적임을 알 수 있었다. 그리고 TBP 방사선 분해 생성물인 DBP와 용매추출시 항상 문제가 된다고 알려진 4가지 원소(Zr, Fe, Y, Mo)에 대해서 Metal - 2M HNO_3 - (30% TBP + DBP)/NDD 추출계에서 구한 결과로부터 Zr, Fe, Y의 crud 형성조건에 대해 고찰하였다. 이 경우에 TBP가 crud 형성을 완화시켜주는 변형제(modifier)로 작용함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. H. Yoo et al "장수명핵종 소멸처리 개발", KAERI/RR-1632/95 (1995)
2. J. H. Yoo et al "고준위폐기물 처리전환 기술개발", KAERI/RR-2116/2000 (2000)
3. V. Guedon, J. C. Thieblemont, Y. Revel and A. Vandrot, "Etude de la precipitation des produits de fission ou de corrosion sous l'effet de la degradation radiolytique du solvant de retraitement, J. Nucl. Sci. & Tech., 31, 48 (1994)
4. W. Davis. Jr., and D. O. Rester, "Kinetics of precipitation of ferric dibutyl phosphate from aqueous HNO_3 solutions, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3317-3324 (1968)
5. P.R. Vasudeva Rao and Zdenek Kolarik, " A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants", Solvent Extr. & Ion Exch, 14(6), 955-993 (1996).
6. H. Sugai, H. Shimauchi and K. Toyabe, "Crud in solvent extraction process for nuclear fuel reprocessing", RECORD '94, Vol. III, London, UK, (1994)
7. H.B. Yang, S. H. Han, S. C. Park, J. W. Yeun, and E.H. Lee, " ^{60}Co γ -선 조사에 의한 DEHPA와 TBP 추출제의 방사선 안전성 조사" 한국원자력학회 2001 추계 학술발표회 논문집 (2001)
8. Z. J. Kolarik and E. P. Horwitz, the use of TBP as a diluent modifier, in Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. III, W. W. Schulz, L. L. Burger and J. D. Navratil (eds), CRC press, Boca Raton, (1990), Chap. 6
9. D. J. Pruett, "The solvent extraction behavior of technetium", Radiochimica Acta, 28, 153-157 (1981).
10. K. H. Lieser, A. Kruger, and R.N. Singh, "Extraction of Tc(VII) by Tri-n-butyl phosphate", Radiochimica Acta, 28, 97-101 (1981).
11. Nikolaus Boukis, "The chemistry of technetium under purex process conditions", PNL-TR-472.
12. D. J. Pruett, "The solvent extraction of heptavalent technetium and rhenium by tributyl phosphate", ORNL/TM-8668 (1984)..
13. Hiroshi Sugai, Kenzo Munakata, Shigehiko Miyachi and Shouzo Yasu, "Emulsions stabilized by precipitates of zirconium and tributyl phosphate degradation products", Nucl. Technol., 98, 188-195 (1992)



Fig. 1 Photography of crud formation phenomena test for Zr, Fe and Y

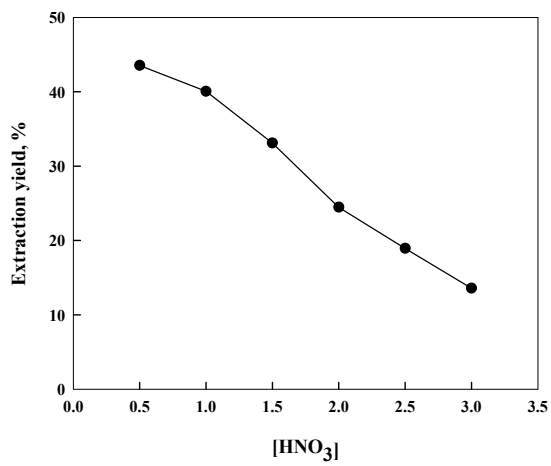


Fig. 2. Extraction yield of ⁹⁹Tc with 30% TBP /NDD as a function of nitric acid.

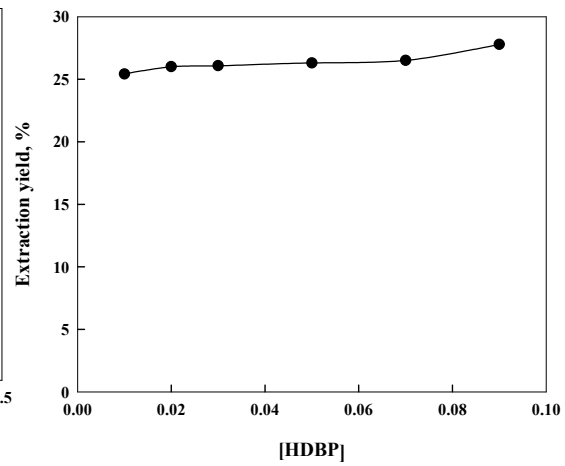


Fig. 3. Extraction yield of ⁹⁹Tc with 30% TBP /NDD as a function of DBP concentration

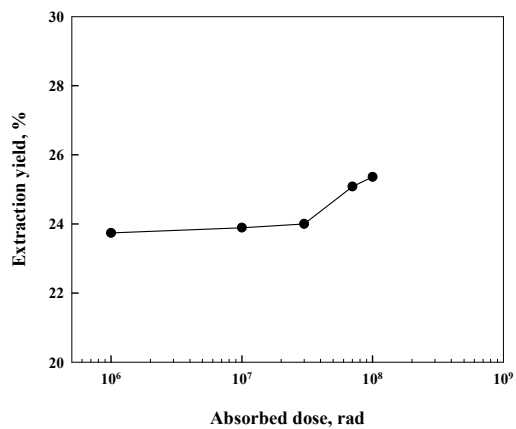


Fig. 4. Radiation effect on ⁹⁹Tc extraction with irradiated 30% TBP/NDD at 2M HNO₃

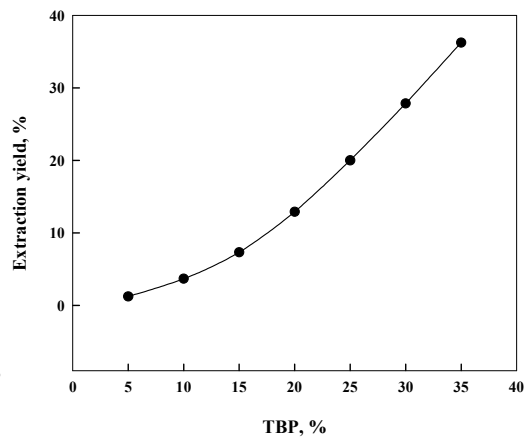
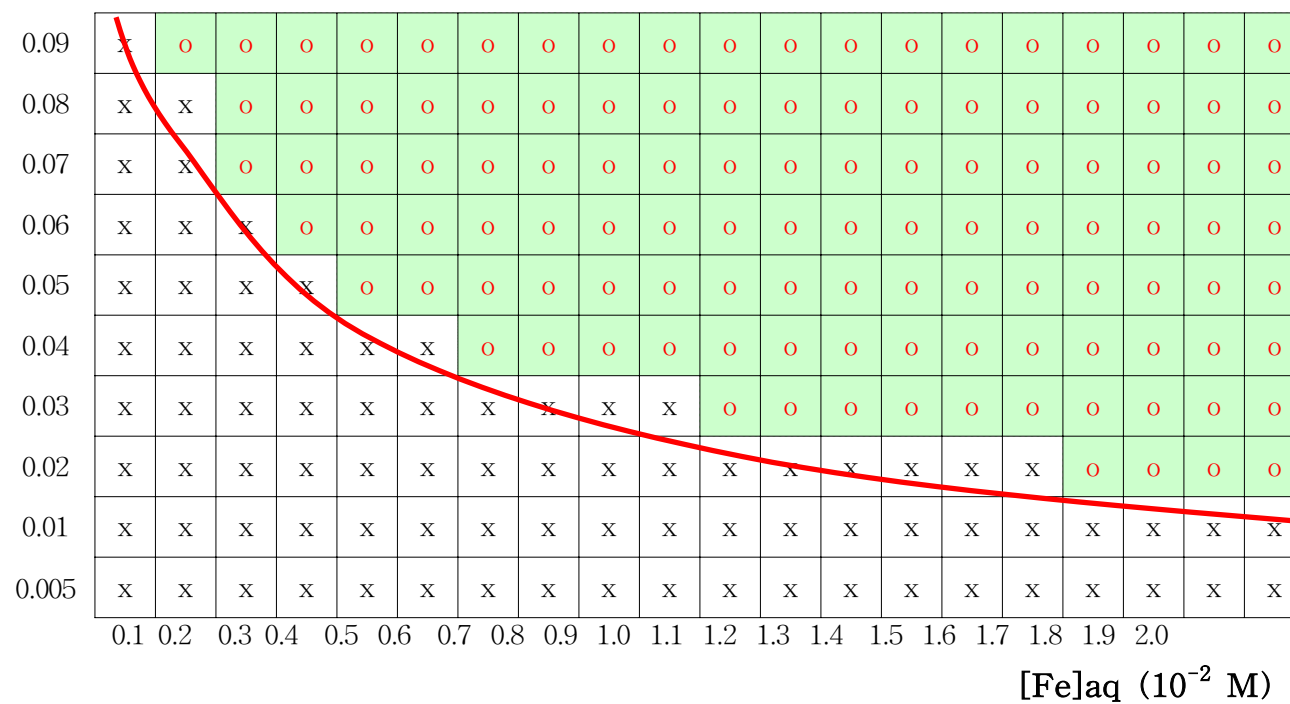


Fig. 5. Effect of TBP concentration in 0.1M DBP /NDD on the extraction of ⁹⁹Tc at 2M HNO₃

Table 1. Fe - (30% TBP +DBP)/NDD - 2M HNO₃ System

[HDBP]_{org}



Crud 생성 영역 : O 표 영역

Crud 비생성 영역 : X 표 영역

Table 2. Fe – DBP/NDD – 2M HNO₃ System

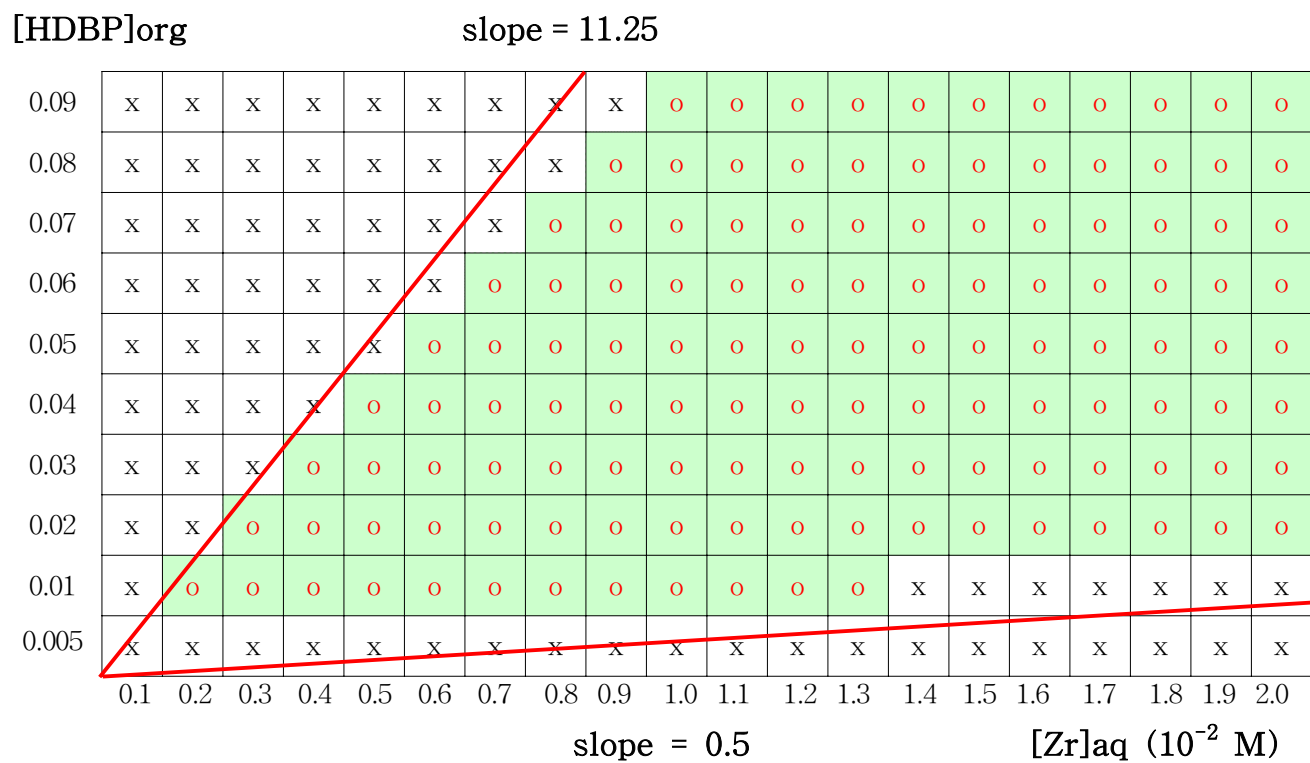
[HDBP]_{org}

0.09	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.08	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.07	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.06	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.05	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.04	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.03	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.02	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.01	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.005	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
	[Fe]aq (10 ⁻² M)																			

Crud 생성 영역 : O 표 영역

Crud 비생성 영역 : X 표 영역

Table 3. Zr – (30% TBP +DBP)/NDD – 2M HNO₃ System



Crud 생성 영역 : O 표 영역 0.5 < HDBP/Zr < 11.25

Crud 비생성 영역 : X 표 영역

Table 4. Y - (30% TBP +DBP)/NDD - 2M HNO₃ System

[HDBP]_{org}

0.09	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	O	O	O	O
0.08	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	O	O	O	O
0.07	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	O	O	O	O
0.06	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	O	O	O
0.05	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	O
0.04	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
0.03	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
0.02	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
0.01	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
0.005	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
	[Y] _{aq} (10 ⁻² M)																			

Crud 생성 영역 : O 표 영역

Crud 비생성 영역 : X 표 영역

Table 5. Y - DBP/NDD - 2M HNO₃ System

[HDBP]_{org}

0.09	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.08	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.07	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.06	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.05	x	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.04	x	x	x	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.03	x	x	x	x	x	x	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
0.02	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	o	o	o	o	
0.01	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
0.005	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
	[Y] _{aq} (10 ⁻² M)																			

Crud 생성 영역 : O 표 영역

Crud 비생성 영역 : X 표 영역