

**Zr 추출에 미치는 TBP 추출제의 방사선 분해 효과**  
**Effects of radiolysis of tri-butyl phosphate extractant upon**  
**the extraction of zirconium**

양한범, 이일희, 한선호, 박순철, 김도양,

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

**요 약**

방사성 액체폐기물의 처리에 사용되는 추출제인 tributyl phosphate (TBP)의 방사선 분해생성물인 dibutyl phosphate (DBP)와 monobutyl phosphate (MBP)를 정량분석하고, 질산매질에서 TBP의 방사선 분해생성물인 DBP 및 MBP이 Zr 추출에 미치는 영향에 대한 실험과 제 3상 형성에 미치는 영향을 고찰하였다.

**Abstract**

This study was carried out to evaluate the radiolysis effect tributyl phosphate (TBP). The contents of DBP and MBP, the degradation products of TBP, were analysed with ion chromatography and we are also tested the radiolysis effect of TBP extractants on the extraction of zirconium in nitric acid medium. We are discussed the effect of radiolysis products on the formation of the third phase 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 진행되고 있다. 분리방법으로는 이온교환법, 침전법, 용매추출법 등이 있으며, 그 중에서도 용매추출법에 대한 연구가 가장 활발하다.

본 연구실에서는 유기인산 계열의 추출제인 TBP (tributyl phosphate), DEHPA (di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)를 사용하여 Am과 Eu의 상호 분리 연구를 수행한 바 있다 [1~5]. 그러나 장반감기 핵종 분리공정에서 취급하는 방사성폐액은 일반적으로 방사능준위가 매우 높기 때문에 공정에 사용되는 유기추출제의 방사선 분해(radiolysis)가 일어나게 되고 이로부터 생성된 여러 가

지 분해생성물은 분리공정의 효율을 저하시키는 작용을 한다. HLW에는 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 않음을 알수 있다[4].

예를 들면 TBP의 방사 분해로 생성되는 HDBP는 U 및 Zr 과 착화합물을 형성하여 TBP와 희석제 용액 중에 안정한 화합물 형태로 존재하게 되며 따라서 U 과 Zr이 완전하게 분리되지 않는다. 방사선 분해는 유기추출제 뿐 아니라 함께 사용되는 희석제에 관하여서도 일어나게 된다. 따라서 실제 공정에서는 일정 주기마다 용매추출제를 세척하여 일정 순도를 유지토록 하고 있다. 용매추출 공정에 사용되는 추출제인 TBP를 대상으로 고방사선 분위기에서의 열화현상, 내방사선 특성 및 분리효율에 미치는 영향에 대한 방사화학적 특성 시험이 필요하다.

본 연구는  $^{60}Co$   $\gamma$ -선을 조사한 TBP의 방사선 분해생성물의 정량분석과 Zr 추출에 미치는 영향에 대한 실험과 제 3상 형성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

TBP와 Mixture of Dibutyl phosphate(60%) and Monobutyl phosphate (40%) 및 dodecane는 Merck 제품, Dibutyl phosphate(97%)는 Acros organics Co 시약, Zirconium nitrate solution은 Aldrich 시약, 그리고 Zirconium nitrate oxide dihydrate는 Kanto 시약을 사용하였다.

### 2.2 기기

본 실험에 사용한 분석기기는 Ion Chromatography : Dionex - 300 (DX-300)을 사용하였다. 추출실험은 온도 및 시간 조절이 가능한 진탕기(Jeio Tech, 모델: SI-900R)을 사용하였으며, Zr 농도 분석은 유도쌍 결합 플라즈마 분광기(Jobinyvon, 모델: JY 38 plus)로 분석하였다.

### 2.3 $^{60}Co$ $\gamma$ -선 조사

TBP 및 DBP는 시약급 시약을 각각 20ml 씩 취한 다음 동일한 조건에서 조사선량이  $1 \times 10^3$  rad,  $1 \times 10^5$  rad,  $1 \times 10^7$  rad,  $1 \times 10^8$  rad 및  $2 \times 10^8$  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  $2 \times 10^8$  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 추출실험

실험조건에 따라 8 ~ 20ml 용량의 유리용기에 수용상과 유기상의 비가 1:1 이 되도록 취한 후 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기로 평형이 될 때까지 1시간 진탕시킨 후 방치하여 수용상과 유기상을 상 분리시킨다. 상 분리된 수용상에서 일정량을 취하여 I.C.P로 분석하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 TBP의 분해생성물 분석

$^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -선으로 조사시켜 얻은 TBP의 분해생성물은 Gas Chromatography/Mass Spectrometer (Jeol Co의 JMX-SX 100A) 측정결과,  $^{31}\text{P}$ -NMR 스펙트럼 측정결과 (Bruker사의 DMX600 (600 MHz)), I.R 스펙트럼은 적외선 분광기 (Beckman model IR-4200)를 사용하여 측정한 IR 스펙트럼 분석 그리고 이온 크로마토그래피 분석 (Dionex사의 DX-100 사용) 결과, TBP의  $^{31}\text{P}$ -NMR 스펙트럼 분석결과, 질량분석스펙트럼 분석결과 및 이온 크로마토그래피를 이용한 분석결과로부터 TBP의 감마 방사선에 의한 방사선 분해 생성물로는 DBP, MBP 및  $\text{PO}_4$  등이 주로 생성된다는 사실이 밝혀졌으며 이들 분석결과는 상호 일치함을 알 수 있었다 [9 ~ 12]. TBP의 방사선분해는 HDBP와  $\text{H}_2\text{MBP}$ 를 거쳐서  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (orthophosphoric acid)를 생성하는 과정으로 진행된다고 판단된다 [Fig. 8]. 본 실험에서는 TBP의 감마 방사선에 의해 생성되는 주요 분해생성물로 밝혀진 DBP 및 MBP의 정량을 위한 이온크로마토그래피의 Dionex사의 DX-300와 Ion Pac AS4A-SC와 AG4A-SC 분석컬럼으로 흡수선량이  $1 \times 10^6 \text{ rad} \sim 2 \times 10^8 \text{ rad}$  분석한 결과는 Fig. 1, Fig. 2 및 Table 1 과와 같다. 흡수선량이  $1 \times 10^6 \text{ rad}$ 에서 DBP 생성율은 0.057%, MBP 생성율은 0.0013%이며,  $1 \times 10^8 \text{ rad}$  일때 DBP 생성율은 3.538%, MBP 생성율은 0.013%로 분석되었다.

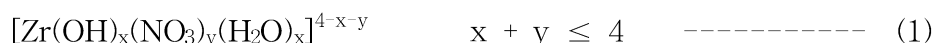
## 3.2 $\text{HNO}_3$ 농도 영향

Fig. 3은 방사선 조사를 시키지 않은 1M TBP/dodecane과 0.1M DBP/dodecane 추출제로 1M ~ 8M  $\text{HNO}_3$  용액에서 Zr 추출실험 결과를 도시한 그림이다. 실험에 사용한 TBP와 DBP는 실험조건과 동일한 농도의 질산용액과 Org/Aq = 1/1 부피비로 선평형(pre-equilibrium) 시킨 다음 실험하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 TBP 추출제의 경우 수용상의 질산농도가 증가할수록 Zr

의 추출율도 질산농도에 비례하여 증가하여, 1M HNO<sub>3</sub> 일 때 7%, 3M HNO<sub>3</sub> 일 때 14.7%, 5M HNO<sub>3</sub> 일 때 46.7%, 8M HNO<sub>3</sub> 일 때 88.9%의 Zr이 추출되었다. 그러나 DBP 추출제의 경우는 질산농도 변화에 아무런 영향을 받지 않고 1M ~ 8M HNO<sub>3</sub> 용액에서 Zr 추출율이 99.9% 이상되었다.

Fig. 4는 <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -선으로 조사시켜 얻은 TBP로 만든 1M TBP/dodecane을 1M HNO<sub>3</sub> 용액과 선편형(pre-equilibrium) 시킨 다음 1M HNO<sub>3</sub> 용액에서 Zr 추출실험 결과를 도시한 그림이다. Fig. 3에서 보는바와 같이 동일한 실험 조건에서 미조사 시킨 1M TBP.dodecane이 1M HNO<sub>3</sub> 일 때 Zr 추출율이 7%인데 반하여 <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -선 흡수선량이 증가할수록 Zr 추출율이 99.8%까지 증가는 현상을 나타내었다. 따라서 Fig. 3과 Fig. 4의 실험결과로부터 TBP의 방사선 분해로 생성된 DBP가 Zr 추출율에 크게 기여하고 있음을 알 수 있었다.

Zr은 수용액에서 Zr<sup>4+</sup> 이온으로 존재하지만 가수분해, 중합 등의 반응으로 다양한 배위착물을 형성한다. 질산 또는 질산염 용액에서 Zr<sup>4+</sup> 양이온이 형성하는 착물은 다음과 같은 일반식으로 표시할 수 있다.



그리고 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>1-</sup>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>의 음이온도 존재한다는 보고가 되어있다. 질산용액에서 이들 착물의 화학량론에 대한 연구는 이온교환, 용매추출 및 크로마토그래피법으로 수행되었다. 질산 용액에서 TBP에 의한 Zr 분배계수 측정시 오차가 나타나는 이유는 비추출성의 Zr 중합체가 형성되는 것과 제조원이 다른 Zr을 사용하여 실험하는 경우에 발생하므로 실험시 고려하여야 한다.

### 3.3 NaNO<sub>3</sub> 농도 영향

Fig. 5는 방사선 조사를 시키지 않은 1M TBP/dodecane과 0.01M DBP/dodecane 추출제로 1M HNO<sub>3</sub> 용액에 NaNO<sub>3</sub> 농도를 1M ~ 5M까지 변화시킨 후 Zr 추출실험 결과를 도시한 그림이다. 실험에 사용한 TBP와 DBP는 1M HNO<sub>3</sub> 용액과 Org/Aq = 1/1 부피비로 선편형(pre-equilibrium) 시킨 다음 실험하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 1M TBP 추출제의 경우 수용상의 NaNO<sub>3</sub> 농도가 증가할수록 Zr의 추출율도 증가하여, 1~2M NaNO<sub>3</sub> 일 때 9.3%, 3M NaNO<sub>3</sub> 일 때 22.7%, 4M NaNO<sub>3</sub> 일 때 28%, 5M NaNO<sub>3</sub> 일 때 42.7%의 Zr이 추출되었다. 그러나 0.01M DBP 추출제의 경우는 NaNO<sub>3</sub> 농도 변화에 아무런 영향을 받지 않고 1M ~ 5M NaNO<sub>3</sub> 용액에서 Zr 추출율이 99.9% 이상되었다. 그리고 실험에 사용한 NaNO<sub>3</sub>는 TBP에 거의 추출되지 않는다고 보고 되어있다. Alcock 등에 의해 보고한 바에 의하면 Zr 추출은 수용상의 NO<sub>3</sub> 이온 농도에 의해 결정된다고 하였으나 [6], 본 실험결과를 보면 4M 이하의 HNO<sub>3</sub>와 NaNO<sub>3</sub> 혼합용액 경우에는 HNO<sub>3</sub> 단일 용액 경우에서의 Zr 추출 실험결과와

비슷한 결과를 얻었으나, 4M 이상의  $\text{NO}_3$  농도일 경우에는  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{NaNO}_3$  혼합용액에서 얻은 Zr 추출율이 낮게 나타났다. 다른 원소들의 경우에  $\text{HNO}_3$ 를  $\text{NaNO}_3$ 로 대체하는 경우에 추출율이 더 높게 나타나는 것이 일반적인 현상이나, Zr의 경우에 이러한 추출율 상승효과가 나타나지 않는 것은 가수분해가 그 원인이라고 보고있다.

### 3.4 추출제(TBP, DBP, MBP) 및 Zr 농도 영향

TBP 농도 변화에 대한 Zr을 비롯한 주요 원소의 추출율을 Table 2에 수록하였으며, TBP 농도가 증가할수록 추출율도 증가하였다. Alcock[6] 등에 실험결과를 보면, TBP 농도에 비례하여 Zr의 분배계수도 비례함을 알 수 있다, TBP 농도에 대한 Zr 분배계수의 기울기로부터 구한 결과 Zr은  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ 의 형태로 추출된다고 제시하였다. 따라서 본 실험에서는 TBP 농도를 고준위 폐기물의 잔존 우라늄 제거 공정에서 사용하는 1M TBP로 고정하여 실험하였다. Fig. 6은 방사선 조사를 시키지 않은 DBP/dodecane 추출제로 1M  $\text{HNO}_3$  용액에 DBP 농도를 0.0003M ~ 0.05M까지 변화시킨 후 미량의 Zr에 대한 추출실험 결과를 도시한 그림이다. 이와 같은 실험결과는 Fig. 3과 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 DBP가 Zr 추출에 미치는 영향이 매우 크다는 사실을 알 수 있다. 그리고 DBP 실험에서는 아래 4의 제 3상 생성에서 언급한 바와 같이 유기상과 수용상의 계면에서의 영김현상과 crud의 생성현상이 매우 잘 발생하였으며, 유기상에 1M TBP가 DBP와 공존하는 경우에는 제 3상 생성 현상이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 그리고  $10^3 \sim 10^8$  rad 까지 방사선 조사시킨 DBP 추출제로 Zr을 추출한 결과 DBP의  $\gamma$ -선 Zr 추출율에서 거의 동일한 결과를 나타냈다. 따라서 주로 MBP로 예측되는 DBP 분해생성물이 Zr 추출에 미치는 영향은 거의 없다고 판단된다. 그리고 Fig. 7은 방사선 조사를 시킨 1M TBP/dodecane 추출제로 1M  $\text{HNO}_3$  용액에 Zr 농도 변화에 대한 Zr 추출율을 도시한 그림이다. 동일한 Zr 농도일 경우에 TBP 추출제의 흡수선량 변화에 따라서 Zr 추출율의 차이가 매우 크게 나타났으면 흡수선량이 증가할수록 Zr 추출율이 증가하는 현상은 Fig. 4 및 Fig. 6의 경우에서 해석한 바와 같이 TBP 분해 생성물인 DBP의 영향 때문으로 판단되었다.

### 3.5 제 3상 생성 [7,8]

TBP는 방사선분해가 되면 HDBP와  $\text{H}_2\text{MBP}$ 를 거쳐서  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 생성하는 방사선 분해생성물이 형성되는 과정으로 진행된다. TBP를 사용한 용매추출 공정에서 방사선에 의한 방사선 분해생성물이 생성되고 이들 물질은 crud나 제 3상을 형성하므로써 제염효율을 감소시키고 유용한 금속물질의 추출 및 역추출을 방해하고 용매재생 세척시에 이들 금속원소의 손실을 야기시킨다. 그리고 Fe, Pd 및 Zr 등과 HDBP와  $\text{H}_2\text{MBP}$ 의 금속 착물은 수용상과 유기상에

대한 용해도가 낮으므로 종종 침전물을 생성하여 공정조업에 방해가 되기도 한다. 그리고 이들 물질은 수용상과 유기상의 경계면에 비교적 점성이 있는 에멀전(emulsion)의 crud가 생성되어 조업방해가 일어나며, 이러한 crud는 미세하게 분산된 고체입자들에 의해서 생성된다. 이러한 고체들은 유기상과 수용상이 혼합된 상태에서 액적에 달라붙어서 상들의 분리를 방해한다. 또한 4가의 Zr은 TBP의 가수분해를 촉진하여 보다 많은 HDBP 및 H<sub>2</sub>MBP 생성 원인이 되기도 한다.

### 3.5.1 Dibutyl phosphate (DBP)

TBP의 방사선 분해생성물이 Zr과 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 침전에 의해 생성된다. zirconium dibutyl phosphate (ZrO(DBP)<sub>2</sub>) 혹은 유사 화합물이 crud 생성 침전물이라 생각된다. ZrO(DBP)<sub>2</sub>는 친수성(hydrophilic)의 성질뿐만 아니라 소수성(hydrophobic)한 성질 때문에 에멀전화제(emulsifying agent)로 작용한다고 생각된다. Zr과 HDBP의 침전물이 3M HNO<sub>3</sub>에서도 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. 그러나 0.1M HNO<sub>3</sub>에서도 Zr과 HDBP의 침전물이 생성된다. 그리고 HDBP는 계면활성제 (surfactant) 성질도 가지고 있어서 유기상과 수용상의 상 분리를 방해한다. 따라서 DBP가 존재하면 액적들의 합체시간이 점점 길어진다. Guedon [7]에 의하면 Zr과 HDBP가 다음 조건일 때  $1.5 < \text{HDBP/Zr} < 6$ 에서 침전이 발생한다.



HDBP/Zr < 1.5에서는, 반응식 (2)와 같이 진행되어 유기상에 대해 용해성인 Zr(DBP)(NO<sub>3</sub>)<sub>3org</sub> 착물을 형성한다. 그러나 HDBP/Zr ≥ 1.5에서는, 반응식 (3)과 같이 진행되어 반응식 (2)의 Zr(DBP)(NO<sub>3</sub>)<sub>3org</sub> 착물은 HDBP와 결합하여 유기상에 대해 용해도가 낮은 Zr(DBP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2org</sub> 착물을 이루어 점점 침전을 이루게 된다.

### 3.5.2 Monobutyl phosphate (MBP)

H<sub>2</sub>MBP의 영향은 심각하지 않은 것으로 나타났다. 1000 ppm 이상의 진한 H<sub>2</sub>MBP는 어느정도 상 분리를 방해한다, 1M HNO<sub>3</sub> 이하에서 Zr과 MBP가 침전물을 형성하여 상 분리를 방해한다. Guedon [7]에 의하면 Zr과 H<sub>2</sub>MBP가 다음 조건일 때  $\text{H}_2\text{MBP/Zr} < 0.3 - 0.6$  에서 침전이 발생한다. 이들 불용성 착물의 구조는 Zr(MBP)<sub>2</sub>, Zr(MBP)(HMBP)<sub>2</sub> 또는 수산화착물 또는 폴리머 착

물구조의  $Zr(HMBP)_2(OH)_2$ ,  $Zr(HMBP)_2(OH)_2(H_2MBP)$  또는  $Zr(HMBP)_2(OH)_2(H_2MBP)_{1/2}$ 로 제시하였다.

### 3.5.3 Phosphoric acid ( $H_3PO_4$ )

$H_3PO_4$ 는 2M  $HNO_3$  이상에서 Zr과 침전물을 형성한다. 침전물의 화학식은  $ZrO(H_2PO_4)_2$  라 예상되며 잘 분산된 zirconium phosphate 침전물이 에멀전에 붙어 상들의 분리를 방해한다. zirconium phosphate의 화학적 성질에 비추어 볼 때 에멀전화제(emulsifying agent)의 존재가 crud 형성에 반드시 필요한 것은 아니다. 다만 미립자들이 존재하므로 crud가 생성될 수 있다. 그러므로 이때 발생하는 crud는 미세 고체 입자들에 의한 안정화된 에멀전(emulsion)으로 간주할 수 있다

## 4. 결론

$^{60}Co$   $\gamma$ -선의 흡수선량이  $1 \times 10^6$  rad ~  $2 \times 10^8$  rad 조사한 TBP에 대한 방사선 분해생성물인 DBP와 MBP의 분해 생성율을 이온크로마토 그래피법으로 정량분석하였다. 흡수선량이  $1 \times 10^6$  rad에서 DBP 생성율은 0.057%, MBP 생성율은 0.0013%이며,  $1 \times 10^8$  rad 일때 DBP 생성율은 3.538%, MBP 생성율은 0.013%로 분석되었다. TBP의 방사선 분해생성물인 DBP와 MBP가 Zr 추출에 미치는 영향에 대한 실험결과, 미조사 1M TBP인 경우 Zr 추출율이 7%에서  $1 \times 10^8$  rad 조사 시킨 1M TBP에 대해선 Zr 추출율이 99.9% 이상되었다. 따라서 TBP 방사선 분해생성물이 Zr 추출에 미치는 영향이 절대적임을 알수 있었다. 그리고 TBP 방사선 분해생성물이 Zr과 더불어 용매추출계에서 제 3상 형성에 미치는 영향을 정성적으로 고찰하였으며, 이 경우에 TBP가 제 3상 생성을 완화시켜주는 변형제(modifier)로 작용함을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구에 대한 과학기술부의 원자력연구 개발사업 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. H.B. Yang, E.H. Lee, J.K. Lim, J.H. Yoo and H.S. Park, J of Korean Ind & Eng. Chem., 7(1), 153 (1996).
2. H.B. Yang, J.K. Lim and J.H. Yoo, "Partitioning of minor actinides from rare earths by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid", 4th OECD/NEA international exchange meeting on partitioning and transmutation technology, 1996. Sep. 11 - 14, Mito, Japan, (1996).
3. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J.G. Kim, J. S. Kim and J. H. Yoo, J of Korean Ind & Eng. Chem., 8(6), 1006 (1997).

4. J. H. Yoo et al "장수명핵종 소멸처리 개발", KAERI/RR-1632/95 (1995)
5. J. H. Yoo et al "고준위폐기물 처리전환 기술개발", KAERI/RR-2116/2000 (2000)
6. K. Alcock, F. C. Bedford, W. H. Hardwick and H. A. McKay, "Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates-I (Zirconium nitrate)", J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 100 (1957)
7. 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)
8. H. Sugai, H. Shimauchi and K. Toyabe, "Crud in solvent extraction process for nuclear fuel reprocessing", RECORD '94, Vol. III, London, UK, (1994)
9. H. B. Yang, S. H. Han, S. C. Park, J. W. Yeun, and E. H. Lee, "<sup>60</sup>Co  $\gamma$ -선 조사에 의한 DEHPA와 TBP 추출제의 방사선 안전성 조사" 한국 원자력학회 2001 추계 학술발표회 논문집 (2001)
10. R. P. Lash and C. J. Hill, "Ion chromatographic determination of dibutyl phosphoric acid in nuclear fuel reprocessing streams", J. Liq. Chromatogr., 2(3), 417 (1979)
11. 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
12. S. Tachimori and Y. ITO, "Radiation damage of organic extractant in partitioning of high-level liquid waste (I), J. Nucl. Sci. & Tech., 16(1), 49 (1979)



Table 1. Determination of DBP and MBP in irradiated TBP

흡수선량	DBP 피이크 면적	DBP 생성율, %	MBP 피이크 면적	MBP 생성율, %
1.0E+06	573.7	0.057	13.7	0.0013
1.0E+07	4612.7	0.461	81.4	0.0082
1.0E+08	35380.8	3.538	1312.3	0.0131
2.0E+08	32288.5	6.229	3262.9	0.3263

\* 조사선원 :  $^{60}\text{Co}$ , 흡수선량 단위 : rad

Table 2. Distribution coefficients of several elements in batch extraction with a change of TBP concentration (at 2.1M  $\text{HNO}_3$ )[4]

	10% TBP		15% TBP		20% TBP		30% TBP	
	D	E, %	D	E, %	D	E, %	D	E, %
Zr	<0.001	<0.1	0.01	0.99	0.03	2.91	0.09	8.26
Am	0.006	0.6	0.007	0.7	0.009	0.89	0.016	1.57
Np	0.11	9.91	0.35	25.93	0.60	37.5	0.94	48.45
Nd	<0.001	<0.1	0.01	0.99	0.01	0.99	0.03	2.91

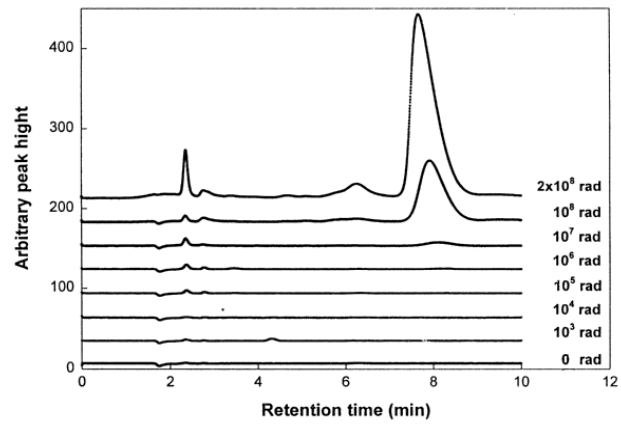


Fig. 1 Ion chromatogram of TBP

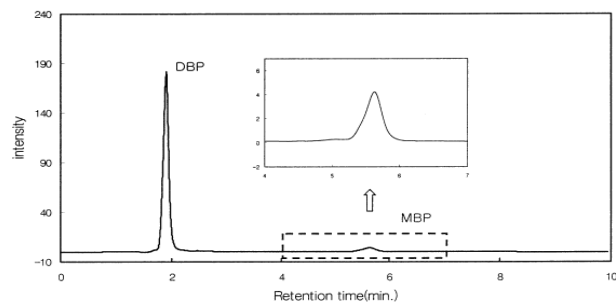


Fig. 2-2 IC chromatogram of TBP degradation products

Fig. 2 Ion chromatograms of TBP

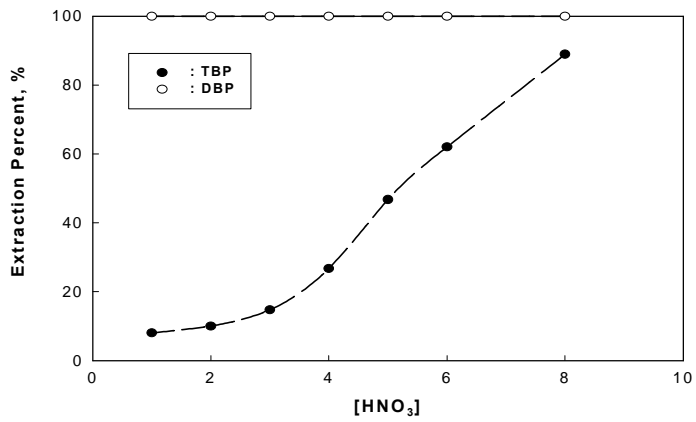


Fig. 1 1M TBP and 0.1M DBP extraction of zirconium from aqueous nitric acid solutions

Fig. 3 Extraction yield of Zr in different nitric acid concentration by 1M TBP and 0.1M DBP

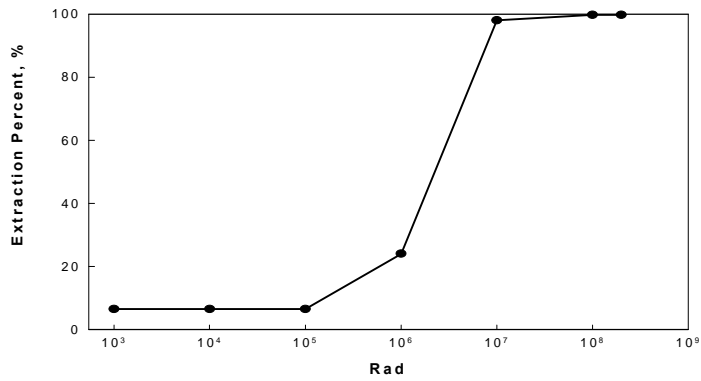


Fig. 3 Effect of absorbed dose rate on extraction percents of zirconium in irradiated 1M TBP/dodecane

Fig. 4 Effects of absorbed dose (v-ray) of 1M TBP on the extraction of Zr at 1M HNO<sub>3</sub>

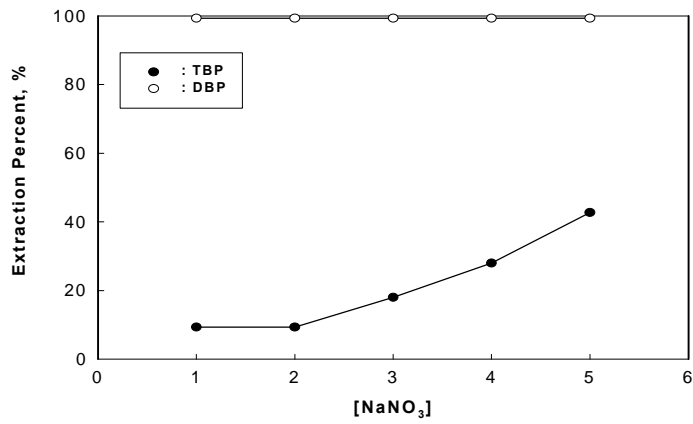


Fig. 2 Effect of NaNO<sub>3</sub> concentration on extraction percents of zirconium in 1M TBP or 0.01M DBP

Fig. 5 Effect of the radiolysis of 1M TBP on the extraction yields of Zr from 1M HNO<sub>3</sub>

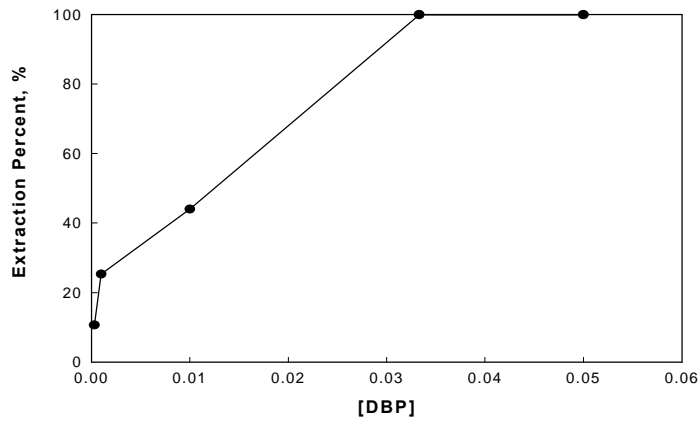


Fig. 4 Effect of DBP concentration on zirconium extraction in 1M nitric acid solutions

Fig. 6 Effect of DBP concentration on the extraction yields of Zr from 1M HNO<sub>3</sub>

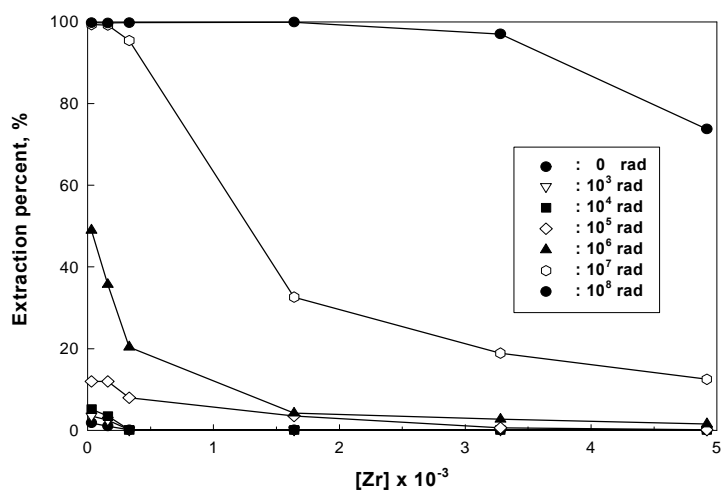


Fig. 10 Effects of radiolysis of TBP upon the extraction of Zr as a function of Zr concentration.

Fig. 7 Effects of radiolysis of TBP upon the extraction of Zr as a function of Zr concentration

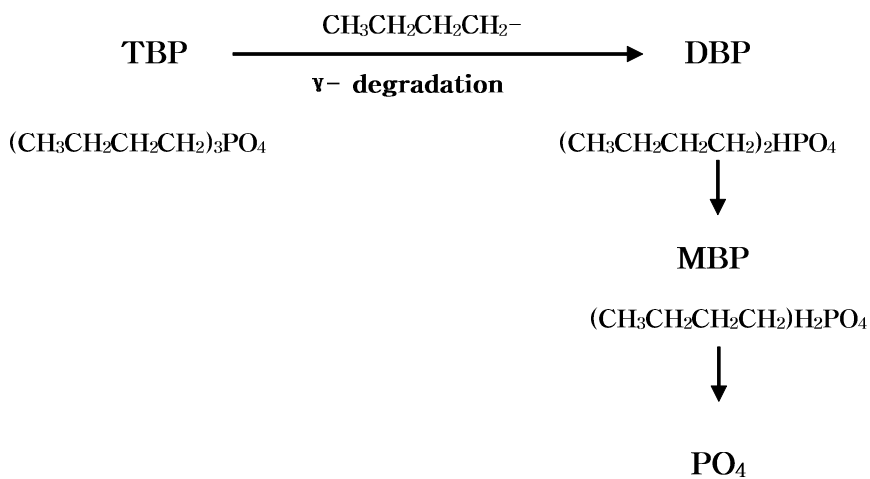


Fig. 8 The degradation process of TBP by  $\nu$ -rays