

금속이온-30% TBP/0.5% TOA/n-dodecane 추출계로부터 Tc, Np  
및 U의 순차분리

**The sequential-separation of Tc, Np and residual U from Metal ions  
-30% TBP/0.5% TOA/n-dodecane extraction system**

이 일 회, 김 수 호, 임 재 관, 김 광 욱, 권 선 길  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

**요 약**

30% vol. TBP/n-dodecane에 TOA를 소량 첨가하는 방법에 의해 Tc의 추출을 증진시키면서 Tc, Np 및 U만을 선택적으로 분리하는 연구를 수행하였다. Np의 산화제로 0.005M  $K_2Cr_2O_7$ 이 함유된 10성분계의 모의방사성 폐액을 대상으로 30% TBP/0.5% TOA에 의한 Tc, Np 및 U의 공추출과 공추출된 유기상으로부터 이들의 선택적 역추출 및 이의 조업조건을 고찰하였다. 공추출은 질산농도 1M, O/A=1에서 효과적이며, 이때 Tc은 81.5%, Np은 84.8%, U은 88.6%, Am, Eu, Nd, Mo, Fe 등의 기타 원소는 모두 5% 이하가 공추출되었다. 반면에 선택적 역추출은 우선 5M 질산(O/A=2)으로 Tc을 역추출한 다음, 0.175M NBA(O/A=2)로 Np을 환원 역추출하고, 마지막으로 0.15M  $Na_2CO_3$ (O/A=1)로 U을 역추출하면 효과적으로 이를 개별 분리할 수 있다. 이때 Tc은 1단 기준 79%(Np, U은 4% 이하 공역추출), Np은 84%(U의 6% 공역추출), U은 99% 이상을 각각 회수할 수 있다.

**Abstract**

This study on the enhancement of Tc extraction and the selective separation of Tc, Np and residual U by means of adding a small amount of tri-n-octylamine(TOA) in the 30% vol. tributyl phosphate(TBP)/n-dodecane was performed. Co-extraction of Tc, Np and U from the 10 components simulated radwaste solution containing the 0.005M  $K_2Cr_2O_7$  as an oxidant of Np by 30% TBP/0.5% TOA, and selective stripping of Tc, Np and U from the loaded organic phase were investigated, and their operation conditions were evaluated. Tc, Np and U was effectively co-extracted at O/A=1 and 1M  $HNO_3$ . In this condition, the co-extraction yields of

Tc, Np and U were 81.9%, 86%, 89.2%, respectively and those of Am, Eu, Nd, Mo and Fe were below 5%. For the selective stripping of extracted Tc, Np and U, however, sequentially 5M HNO<sub>3</sub> and O/A=1 for Tc, reduction of Np(VI) to Np(V) with 0.175M n-butyraldehyde (NBA) and O/A=2 for Np, and 0.15M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and O/A=1 for U were used, respectively. In this case, 79% of Tc(co-stripping of less than 4% Np and U), 84% of Np(co-stripping of about 6% U), above 99% of U could be recovered, respectively.

## 1. 서 론

HLW(high-level radioactive waste, 통상 2~3M의 질산매질) 내 함유된 장수명 핵종(Am, Cm, Np, U, Tc, 등)들 중에서 Tc은 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>(Tc(VII))로 존재하고 있는데 반하여, Np은 IV가, V가 및 VI가로 존재하고 있으며 질산농도 2M 이하에서는 주로 V가로 3M 이상에서는 불균등화 반응에 의거 IV가 및 VI가 등이 공존하고 있다. Np의 산화가 상태 변화에 따른 추출능은 사용하는 추출제에 따라 Np(VI), Np(IV)의 순서가 바뀔 수도 있으나, Np(V)의 경우는 어떠한 추출제를 사용하여도 추출력이 매우 낮아 Np(VI)나 Np(IV)로 산화 또는 환원시켜야 한다. 한편 U은 거의 모두 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>(U(VI))로 존재하고 있으며, Am 및 Cm은 주로 III가로 존재하고 있다. 이와 같이 상기 장수명 핵종들은 산화가 상태 및 고유 특성이 서로 상이하어 이를 모두 함께 분리할 수 없고 개별적으로 분리해야 한다.

Tc, Np, U의 분리법으로는 여러 가지 방법이 제시되고 있으나, 방사선에 대한 안정성이 입증된 TBP(tributyl phosphate)에 의한 용매추출법이 많이 수행되고 있다. 그러나 U의 농도가 높은 영역(약 0.1 M 이상)에서 Tc, Np이 U과 함께 상당량이 공추출되고, 나머지는 추잔상(raffinate)에 분배되어 이를 제거하는 즉, U의 정제도를 향상시키는 차원에서 주로 연구가 수행되었을 뿐, 본 연구 계와 같이 U이 상대적으로 매우 적은 양(약 10<sup>-3</sup>M 정도)이 존재하는 경우의 연구는 매우 미미한 실정이다. 그리고 TBP에 대한 금속이온의 산화도에 따른 추출능은 VI>IV》V 순으로, Np은 VI가로 산화시키면 Np과 U은 별문제 없이 함께 분리할 수 있으나, Tc의 경우는 2M HNO<sub>3</sub>, 30% TBP에서 분배계수가 0.37(추출율=27%)로 본질적으로 적어 연속추출 장치의 단수를 무한히 증가시켜도 99%의 추출이 불가능한 실정이다. 따라서 30% TBP의 장점인 Np(VI), U(VI)의 추출율을 그대로 유지하면서 Tc의 추출율을 증진시키는 분리법으로 30% TBP에 amine 계열의 추출제인 TOA(tri-n-octylamine)를 소량 첨가하는 방식을 개발하여 수행하였다.

본 연구는 HLW로부터 Tc, Np 그리고 미량 존재하고 있는 U을 산화 공추출시킨 후 이를 선택적으로 역추출할 수 있는 순차분리의 가능성을 찾기 위하여 우선 30% TBP/0.5% TOA에 의한 Tc, Np, U의 단일성분계에서의 질산농도 변화에 따르는 공추출의 영향을 고찰하였다. 다음으로는 10성분계 모의용액(Np의 산화제로 0.005M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 함유)을 대상으로 Tc, Np, U의 공추출 거동을 보았으며, 마지막으로 Tc, Np, U 등이 공추출된 유기상을 대상으로 강질산 용액에 의한 Tc의 선택적 역추출, NBA(n-butyraldehyde : n-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) 및 옥살산(oxalic acid : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)에 의한 Np의 선택적 역추출, 약질산 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에 의한 U의 선택적 역추출 거동을 각각 규명하였

으며, 연속 추출장치 운전 시 요구되는 조업 조건 등을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 모의용액 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 Tc, Np과 U에, 산화가 III가의 Am과 RE(Rare Earth elements)의 대표원소로 Eu, Nd 및 Y, 알칼리 금속의 Cs, 알칼리 토금속의 Sr, 그리고 용매추출 공정 전반에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 Mo 및 Fe 등이 함유되어 있는 총 10성분 계로 구성하였다. 용액 제조 시 사용된 모든 시약(Mo를 제외하고는 모두 질산염 형태) 및 Np의 산화제와 환원제로 각각 이용한  $K_2Cr_2O_7$ 와 NBA, 그리고 역추출제로 사용한 옥살산,  $Na_2CO_3$  모두 특급 시약으로 정제 과정 없이 직접 사용하였다. 한편 Tc과 Np은 영국의 AEA Technology에서, Am과 Eu은 미국의 IPL(Isotope Product Laboratories)에서 2M 질산에 용해되어 있는 Np-237, Tc-99, Am-241 및 Eu-152의 방사성 동위원소를 각각 구입하여 사용하였다. 모의용액 내 각 원소의 농도는 Table 1과 같이 구성하였다.

Table 1. Chemical composition and concentration of the simulated HLW

Element	Compound	Concentration, (M)	Element	Compound	Concentration, (M)
Tc	Tc-99	Tracer	Nd	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.0434
Np	Np-237	Tracer	Mo	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	0.0708
U	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.0082	Fe	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.0396
Am	Am-241	Tracer	Cs	$Cs(NO_3)$	0.0369
Eu	Eu-152	Tracer	Sr	$Sr(NO_3)_2$	0.0175
			$H^+$	$HNO_3$	1.0

### 2.2. 추출용매 제조

추출용매는 추출제인 30% TBP/0.5% TOA를 희석제인 n-dodecane과 혼합하여 추출조건에 맞는 질산용액과 평형상태가 되도록 분액 깔대기에서 진탕하여 선평형 시킨다. 그런 다음 상분리하여 유기상만을 분리 여과지로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다.

### 2.3. 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 상온에서 수행하였다. 방법으로는 ① 공추출은 20ml vial에 미리 제조된 단일성분계 및 10성분계 모의용액(Np 산화제로 0.005M  $K_2Cr_2O_7$  함유)과 추출제인 30% TBP/0.5% TOA를, ② 선택적 역추출은 30% TBP/0.5% TOA 및 O/A=1에서 추출된 유기상을 대상으로 하여 Tc의 역추출은 강질산 용액을, Np의 역추출은 환원제인 NBA와 옥살산 용액을, U의 역추출은 약질산 및  $Na_2CO_3$  용액을 각각의 실험 조건에 맞추어 일정량씩 취한다. 그런 다음 이를 온도와 시간조절기가 부착된 진탕기를 이용하여, 추출 및 역추출 모두 60분간 진탕하여 완전히 평형이 이루어지도록 하였다. 완전 평형에 도달한 후 유기상과 수용상으로 분리하여 수용상에 존재하는 금속이온의 농도를 분석하여 수행하였다. 이때 유기상에 있는 금속이온의 농도는

물질 수지식에 의해 계산하였다.

#### 2.4. 분석

수용상의 U, Zr, Mo, Nd 및 Fe 농도는 ICP에 의해, 방사성 동위원소인 Np-237, Am-241, Eu-152은 MCA를, Tc-99는 LSC를 이용하여 각각 분석하였다. 그리고 수용상 내 질산농도 분석은 자동 적정분석기로 각각의 수소이온(H<sup>+</sup>) 농도를 분석하여 측정하였다. 한편 추출율은 유기상 및 수용상에 존재하고 있는 각 금속 원소의 농도를 분석하여 다음 식에 의해 계산하였다.

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

여기서 R : O/A 비(유기상 부피/수용상 부피)

D : 분배계수(distribution coefficient : C<sub>Org.</sub>/C<sub>Aq.</sub> )

C<sub>Aq.</sub>, C<sub>Org.</sub> : 수용상 및 유기상에서의 각 원소 농도(mol/L)

### 3. 실험 결과 및 토의

#### 3.1. 공추출

Tc, Np 및 U의 공추출 기준은 각각 80% 이상(D<sub>M</sub> >4, 1단 기준) 추출되는 조건을 선정하여 수행하였다. 이는 D >4 에서 연속추출장치의 단수를 3~4단 거치면 99% 이상 추출이 가능하기 때문이다. Fig. 1은 단일성분 계를 대상으로 30% TBP/0.5% TOA에 의한 수용상 내 질산농도 변화에 따른 Tc, Np(산화제로 0.005M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 함유) 및 U의 추출율이다. Tc은 질산농도 증가에 따라 급격히 감소하고 있는데 반하여 Np과 U은 모두 증가하고 있다. 이는 Tc의 추출 거동이 Np, U과는 서로 상이함을 의미한다. Tc의 경우 30% TBP 단독의 경우와 비교하여 볼 때 질산농도 2M 이하에서는 0.5% TOA 첨가에 의해 Tc의 추출이 증진되어 이 방법이 Tc의 추출 향상에 매우 효과적임을 알 수 있다. 반면에 U과 Np의 경우 30% TBP 단독의 경우와 비교하여 볼 때 다소 증가하지만 실험오차 범위로 거의 비슷한 추출율을 보이고 있다. 이로부터 30% TBP/0.5% TOA에 의한 Tc의 추출은 TOA에 의해, Np 및 U은 TBP에 의해 주도됨을 확인 할 수 있다. 그리고 U이 Np 보다 다소 높은 추출율을 보이고 있다. 이는 TBP에 대한 추출능이 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> > NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>으로, U-TBP 간의 착물이 Np-TBP 보다 상대적으로 강하게 결합된 데 기인하는 것 같다. 한편 5M 질산에서는 Tc, Np 및 U이 각각 10.7%, 92.5%, 97.6%가 추출되어 Np과 U으로부터 Tc을 선택적으로 분리 할 수 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 Tc은 식(1)에 의해, Np 및 U은 각각 식(2)과 식(3)에 의해 추출이 일어나는 것으로 추정된다. 여기서 밑줄은 유기상을 의미한다.

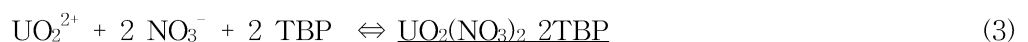
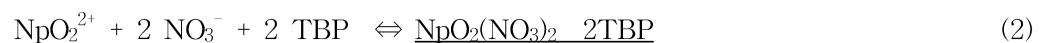


Fig. 2는 다성분계를 대상으로 Np의 산화제(0.005M  $K_2Cr_2O_7$ )가 첨가될 시 질산농도 1M, O/A =1에서 30% TBP/0.5% TOA에 의한 각 원소의 공추출율이다. 이때 O/A=0.5에서는 Tc의 추출이 60.6%로 저조하여, O/A 비 2 이상에서는 Am, Eu 등의 산화가 3가 금속이온의 추출이 10% 이상 추출되어 O/A=1에서만 수행하였다. Tc, Np 및 U을 제외한 기타 원소는 TBP 및 TOA에 대한 분배계수 값이 적은데 기인하여 모두 5% 이하가 공추출되었으나, Tc, Np 및 U은 각각 81.5%, 84.8%, 88.6%가 공추출되었다. 이는 중요한 결과로서 방사성 폐액으로부터 Tc의 추출을 증진시키면서 Tc, Np 및 U만을 선택적으로 공추출하고 기타 원소는 특히 Am은 수용상으로 떨어뜨리려는 연구 목적을 만족시키고 있음을 재 확인할 수 있었다. 그리고  $K_2Cr_2O_7$ 이 질산농도 1M에서 Np(V)을 Np(VI)로 산화시켜 효과적으로 공추출할 수 있음을 알 수 있다.

### 3.2. Tc, Np 및 U의 선택적 역추출

선택적 역추출의 기준은 실제 HLW의 처분 시 잠재적 위험성을 최소화하기 위해서 HLW로부터 장수명핵종의 분리계수( $SF=D_{FP}/D_{LLN}$ ) 약 100 이상을 요구하고 있으나, 본 연구에서는 연속 추출장치의 단수 등을 고려하여 관심대상 핵종은 약 80%, 그리고 상대핵종은 10% 이하가 역추출되는 조건을 설정하여 수행하였다. 이는 분리계수가 비록 크더라도 상대핵종의 역추출율이 크면 소요단수가 많이 증가되어야 하며, 이로 인한 2차 방사성폐기물의 발생량이 증가되기 때문이다. 그리고 모든 실험은 질산농도 1M, 30% TBP/0.5% TOA 및 O/A=1에서 Tc, Np 및 U 등이 공추출된 유기상을 대상으로 하여 수행하였다. 이때 유기상 내 함유된 각 원소의 농도는  $U=7.26 \times 10^{-3}M$ ,  $Nd=1.06 \times 10^{-3}M$ ,  $Cs=5.53 \times 10^{-4}M$ ,  $Sr=1.75 \times 10^{-4}M$ ,  $Mo=1.11 \times 10^{-3}M$ ,  $Fe=3.8 \times 10^{-4}M$  였다.

#### 3.2.1. Tc의 역추출

Tc의 역추출은 Fig. 1의 결과로부터 고산도의 질산을 이용하여 수행하였다. Fig. 3은 O/A =1에서 초기 질산 농도 변화에 따르는 Tc, Np 및 U의 역추출율이다. Tc의 경우 질산 농도 증가에 따라 증가하여 5M에서 약 87.4%( $D_{Tc}=0.14$ )가 역추출되었다. 이는 식(1)과 같이 수용상 내 질산 농도가 증가할 수록  $NO_3^-$  농도가 증가되어 추출이 감소됨에 따라 역추출이 증가되는 것으로 Fig. 1의 5M 질산에서 10.7%가 추출된 것과 비교하여 볼 때 거의 값이 일치됨을 알 수 있다. 반면에 Np 및 U은 질산농도 증가에 따라 다소 감소하는 경향이지만 감소 폭이 실험오차 범위로 거의 질산 농도에는 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있으며, 질산농도 5M에서 각각 5.4% ( $D_{Np}=17.6$ ), 1% 이하( $D_U=107$ )가 역추출되었다. 이는 Fig. 1의 질산 농도 3M 이상에서 Np 및 U 추출이 각각 92~93%, 96~98% 정도 추출된 데 기인한다. 이로부터 고산도 질산에 의한 Tc의 선택적 역추출 시 Np, U은 별 문제가 없을 것으로 보인다.

Fig 4는 질산농도 5M에서 O/A 비 변화에 따른 Tc, Np 및 U의 역추출율이다. 이때 O/A 비는 조업 변수로서 일반적으로 추출 및 역추출 시 제 2차 폐기물의 발생량을 감소시키기 위하여 가능한 높여주는 것이 보다 효과적이지만 연속공정의 조업을 고려하여 적절히 선정되어야 한다. Tc,

Np 및 U의 경우 모두 O/A 비 증가에 따라 역추출율이 감소하고 있으며, O/A=2에서 각각 78.9%, 3.2%, 1% 이하가 공역추출되었다. 이는 O/A 비 증가가 동일 상비에서 추출체의 농도를 증가시켜 주는 효과를 나타내어 추출율이 증가하여 역추출이 감소된 데 기인한다. 이상의 결과로부터 O/A 비는 2 정도에서 수행하는 것이 적당할 것으로 판단된다.

Table 2에는 Tc, Np 및 U를 각각 기준으로 한 상대 원소의 분리계수를 나타내었다. 분리계수 측면에서도 5M 질산에 의해 Tc를 선택적으로 역추출할 시 U, Np은 별문제 없음을 알 수 있다.

Table 2. Separation Factor of each element with respected to Tc, Np and U.

S.F. ( $D_M/D_{Tc}$ )				S.F. ( $D_M/D_{Np}$ )				S.F. ( $D_M/D_U$ )			
HNO <sub>3</sub> [M]	Tc/Tc	Np/Tc	U/Tc	NBA [M]	Tc/Np	Np/Np	U/Np	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [M]	Tc/U	Np/U	U/U
3	1	28	87	0.053	29	1	65	0.05	31	0.03	1
4	1	74	352	0.107	42	1	67	0.1	28	0.01	1
5	1	122	742	0.175	128	1	289	0.15	8	1.1	1
7	1	345	3310	0.588	194	1	404	0.2	6	1.1	1
				1.043	147	1	264	0.3	6	1.2	1
				1.459	163	1	269				
				H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [M]	Tc/Np	Np/Np	U/Np	HNO <sub>3</sub> [M]	Tc/U	Np/U	U/U
				0.05	2754	1	18	0.005	34	0.3	1
				0.1	2498	1	15	0.01	31	0.2	1
				0.3	1859	1	12	0.05	20	0.3	1
				0.5	1631	1	11	0.1	14	0.3	1

### 3.2.2. Np의 역추출

Np의 역추출은 NBA 및 옥살산을 각각 이용하여 수행하였다. Fig. 5는 O/A=1에서 NBA 및 옥살산의 농도 변화에 따른 Tc, Np 및 U의 역추출율이다. 여기서 NBA는 유기 화합물로 환원된 Np를 수용상으로 역추출하기 위하여 1M의 질산 용액을 수용상으로 고정하여 수행하였으며, 옥살산의 경우는 용해도가 9g/100mL으로 보고되고 있지만 0.5M 이상에서 침전물이 생겨 이 이하 농도에서 수행하였다.

NBA의 경우 Np는 NBA 농도 증가에 따라 산화 추출된 Np(VI)를 Np(V)로 보다 많이 환원시켜 증가하고 있으며 0.59M 이상의 NBA에서 99% 이상( $D_{Np}=0.009$ )이 역추출되었다. 이는 Np(VI)/Np(V)의 표준 환원전위가 1.15V(SHE 기준)로 NBA의 환원 전위인 0.96V 보다 커서 효과적으로 Np(VI)을 Np(V)로 환원시킨 데 기인한다. Tc과 U 또한 NBA 농도 증가에 따라 증가하고 있으며 1.46M NBA에서 50.6%의 Tc( $D_{Tc}=0.98$ ), 38.3%의 U( $D_U=1.61$ )이 공역추출 되었다. 이는 질산 매질에서 TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 환원이 TcOx 형태로 환원된다고만 보고되었을 뿐 산화/환원에 대한 연구가 매우 미미하며 표준 환원전위로 비교하지는 못했지만 아마도 본 연구에서 사용한 Tc의 농도 (tracer,  $5 \times 10^{-6}$ M)에 비해 NBA가 과량 첨가되어 Tc과 U(U(VI)/U(IV)의 환원전위 : 0.338V)의 일부가 환원되어 역추출이 증가된 것으로 사료된다. 그러나 이에 대한 원인 규명은 수행하지 않았다. 이로부터 NBA에 의해 Np의 역추출 시 Tc과 U의 공역추출 감소가 요구되며 이는 NBA의

농도를 감소시키거나 조업 변수인 O/A 비를 조정하면 어느 정도 극복할 수 있을 것으로 보인다. Fig. 6은 0.175M NBA에서 O/A 비 변화에 따르는 Tc, Np 및 U의 역추출율이다. O/A 비 증가에 따라서는 감소하고 있다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 O/A 증가에 따라 추출율이 증가하여 역추출율이 감소된 것으로 O/A=2에서 Tc, Np 및 U이 각각 84.2%, 16%, 6.1%가 역추출되었다. 이 조건하에서 U이 공역추출되는 문제는 해결할 수 있으나 다소의 Tc이 공추출되는 것은 피할 수 없을 것으로 보인다. 이를 극복하기 위해서는 Np의 분리에 앞서 Tc의 분리가 선행되거나 또는 O/A 비를 3까지 증가시키면 가능할 것으로 보이나, O/A 비 증가는 Np의 역추출 또한 감소시키므로 적절히 선정해야 된다.

반면에 옥살산의 경우는 농도 증가에 따라 Tc, Np 및 U의 역추출율이 다소 증가하는 경향으로 0.5M 옥살산에서 99% 이상의 Np( $D_{Np}=0.008$ ), 7.1%의 Tc( $D_{Tc}=13$ ), 92.1%의 U ( $D_U=0.086$ )이 공역추출 되었다. 이는 옥살산과 금속이온( $M^{x+}$ )과의 착물이  $M^{x+} + nC_2O_4^{2-} \Rightarrow M(C_2O_4)_n^{(2n-x)-}$ 로 알려져 있으며, U과 Np은 주로  $MO_2(C_2O_4)_3^{4-}$  (M : U, Np)로 착물을 형성하여 역추출이 높아진데 반하여, Tc( $TcO_4^-$ )은 옥살산과는 착물을 형성하지 않아 역추출이 거의 일어나지 않는 것으로 사료된다. 그리고 U보다 Np이 다소 높은 역추출율을 보이고 있다. 이는 Np oxalate가 U oxalate 보다 높은 착물 안정도상수(complex stability constant)를 갖는데 기인한다. 이로부터 옥살산에 의해 Np을 역추출할 때는 Tc은 별 문제가 없을 것으로 보이나 U은 어떠한 변수(질산농도, 단수, O/A 비 등)를 조정하여도 U의 공추출은 피할 수 없을 것으로 보이며, 특히 본 연구가 잠정 설정한 기준(관심 핵종은 약 80%, 상대 핵종은 10% 이하 역추출)은 만족시키지 못할 것으로 예상된다.

Table 2의 분리계수 측면에서 보면 NBA나 옥살산 모두 10 이상으로 대체적으로 양호하나 이는 분리계수의 정의가  $SF=D_M/D_{Np}$ (M : Tc, U) 인데 기인하는 것으로  $SF_{(Tc/Np)}$  경우 옥살산이,  $SF_{(U/Np)}$  경우는 NBA가 더 효과적임을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 본 연구에서는 Np의 선택적 역추출을 Np의 분리에 앞서 Tc을 미리 분리한 다음 수행하는 것으로 순서를 결정하였으며, 조건으로는 NBA=0.175M, O/A=2~3 정도면 적당할 것으로 판단하였다.

### 3.2.3. U 역추출

U의 역추출은 약질산 용액과  $Na_2CO_3$  용액을 각각 선정하여 수행하였다. Fig. 7은 O/A=1에서 약질산 및  $Na_2CO_3$  농도 변화에 따른 Tc, Np 및 U의 역추출율이다. 이때 약질산의 농도 범위는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 0.1M 이상에서 Np과 U이 상당량 추출되어 0.1M 이하에서만 수행하였다. 우선 약질산의 경우를 살펴보면 Tc은 질산 농도 증가에 따라 미미하게 증가하고 있으나, 거의 실험 오차범위로 모두 5% 이하가 역추출 되었다. 이는 Fig. 1에서 예견할 수 있는 것으로 질산농도가 감소할 수록 Tc의 추출율이 증가한데 기인한다. 반면에 Np과 U은 질산 농도 증가에 따라 모두 감소하고 있다. 이는 낮은 질산 농도에서 이들의 분배계수가 적은데 기인하는 것으로 0.01M 질산에서 83.8%의 Np( $D_{Np}=0.19$ )과 52.5%의 U ( $D_U=0.91$ )이 공역추출 되었다. 또한 Np이 U보다 높은 역추출율을 나타내는 데 이는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 추출능이  $UO_2^{2+} > NpO_2^{2+}$ 로 Np이 U 보다 덜 추출된 데 기인한다. 이로부터 약질산 용액에 의한 U의 역추출 시 Tc은 별문제

가 없으나, U 보다 많은 량의 Np의 공역추출은 피할 수 없을 것으로 판단된다.

한편  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 경우는 농도 증가에 따라 Tc, Np, U의 역추출율이 모두 증가하고 있으며, 0.15M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에서 각각 94.1%( $D_{\text{Tc}}=0.063$ ), 99.1%( $D_{\text{Np}}=0.009$ ), 99.2%( $D_{\text{U}}=0.008$ )가 공역추출 되었다. 이는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 용매 재생제로 용매 내 모든 금속이온( $\text{M}^{x+}$ )과  $\text{M}^{x+} + n\text{CO}_3^{-2} \Rightarrow \text{M}(\text{CO}_3)_n^{(2n-x)-}$ 로 반응하여 모두 제거한 데 기인한다. 그러므로 0.15M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 로 U을 역추출할 시 U의 분리에 앞서 Tc과 Np을 반드시 미리 제거시켜야 한다. Table 2의 분리계수 측면에서 보면 0.15M 이상의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  경우  $\text{SF}_{\text{Np/U}}$ 가 1.1~1.2로 이의 분리는 사실상 불가능하며,  $\text{SF}_{\text{Tc/U}}$ 는 6~8로 단수나 O/A비를 증가시키면 어느 정도 분리가 가능할 수 있으나 이 경우 U의 역추출을 감소 및 2차 방사성폐기물의 다량 발생이 예상된다.

이와 같이 두 경우 모두 U의 선택적 역추출 시 Np과의 상호분리가 매우 힘들 것으로 판단되어 본 연구에서는 U의 역추출을 Tc과 Np을 미리 분리한 다음 최종적으로 U의 역추출을 수행하는 것으로 순서를 결정하였으며, 2차 방사성폐기물의 발생량 감용 차원에서 1단 기준 U을 99% 이상 제거시킬 수 있는 0.15M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 최적 조건으로 선정하였다.

Fig. 8은 0.15M의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에서 O/A 비 변화에 따르는 Tc, Np 및 U의 역추출율이다. O/A 비 증가에 따라 감소하는 일반적인 경향을 따르고 있으며 O/A=2에서 Tc은 3.3%, Np은 12.6%, U은 63.3%가 공역추출되었으나, 본 연구에서 잠정 설정한 기준치를 만족시키지 못해 O/A 비는 1 정도에서 수행하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

- ① 방사성 폐액으로부터 Tc의 추출을 증진시키면서 Tc, Np, U 만을 공추출하기 위해서는 질산 농도 1M, 30% TBP/0.5% TOA, O/A=1을 유지하는 것이 효과적이며 이때 Tc은 81.5%, Np은 84.8%, U은 88.6%가, Am, Eu 등의 기타 원소는 모두 5% 이하가 공추출되었다. 그리고 1M 질산에서 0.005M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 로 Np(V)를 Np(VI)로 산화시켜 효과적으로 공추출할 수 있었다.
- ② 30% TBP/0.5% TOA에 의해 Tc, Np, U 등이 공추출된 유기상으로부터 이를 선택적으로 분리하기 위해서는 우선 5M 질산(O/A=2)으로 Tc을 역추출한 다음 0.175M NBA(O/A=2)로 Np을 역추출하고 마지막으로 0.15M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (O/A=1)로 U을 역추출하면 효과적으로 개별 분리할 수 있다. 상기 조건에서 1단 기준 Tc은 79%(Np, U은 4% 이하 공역추출), Np은 84%(U의 6% 공역추출), U은 99% 이상을 각각 회수할 수 있었다.

**감사 :** 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구 결과입니다. 그리고 각 원소의 농도 분석을 수행해 준 화학분석실에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. M. Takayanagi, et al., "Safety research and development of base technology on nuclear fuel cycle", JAERI-Conf 99-004, (1999).



2. C. Madic, et al., "New partitioning techniques for MA", EUR-19149, (2000).
3. D. J. Pruett, "The solvent extraction of Tc and Re by TBP", ORNL/TM-8668, (1984).
4. W. W. Schultz, et al., "Science and technology of TBP", CRS Press, USA, (1990).
5. G. Uchiyama, S. Fujine, S. Hotoku and M. Maeda, *Nucl. Tech.*, 102, 341(1993).
6. Y. Kondo "Technology assessment of partitioning process", JAERI-M 94-067, (1994).
7. C. Apostolidis, et al., "Global 1995", Versailles, France, 2, 1027(1995).
8. D. S. Wisnubroto, H. Ikeda and A. Suzuki, *J. Nucl. Sci. and Tech.*, 28(12), 1100(1991).
9. A. J. Bard, "Standard potentials in aqueous solution", Marcell Dekker, Inc. N.Y., (1985).
10. K. Shirahashi, Y. Morita and M. Kubota, "Behaviour of Zr and Mo in back-extraction with oxalic acid solution", JAERI-Research 95-012, (1995)
11. R. Tatsugae, K. Shirahashi, and M. Kubota, "Back-extraction of Uranium from DIDPA solvent" JAERI-Research 95-011, (1995)

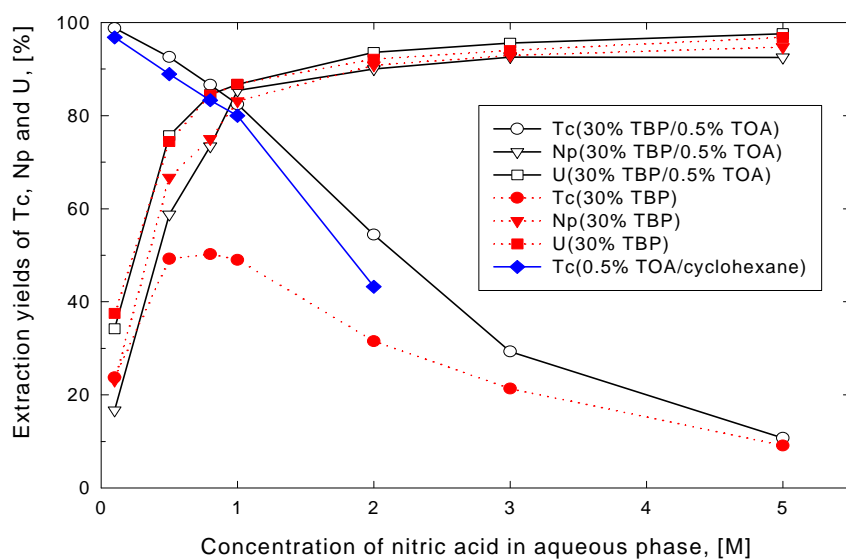


Fig. 1. Extraction yields of Tc, Np and U with concentration of nitric acid in aqueous phase at several systems.

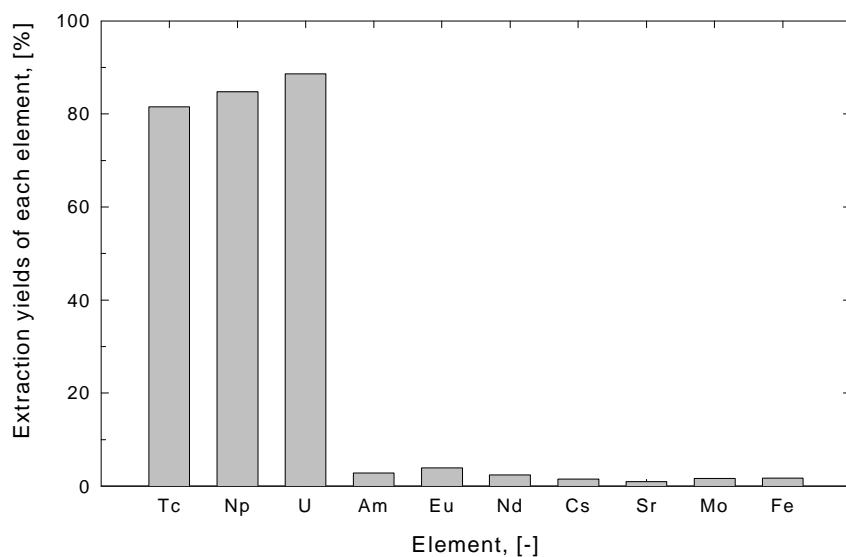


Fig. 2. Extraction yields of each element at O/A=1, 1M HNO<sub>3</sub> and 30% TBP/0.5% TOA/n-dodecane system

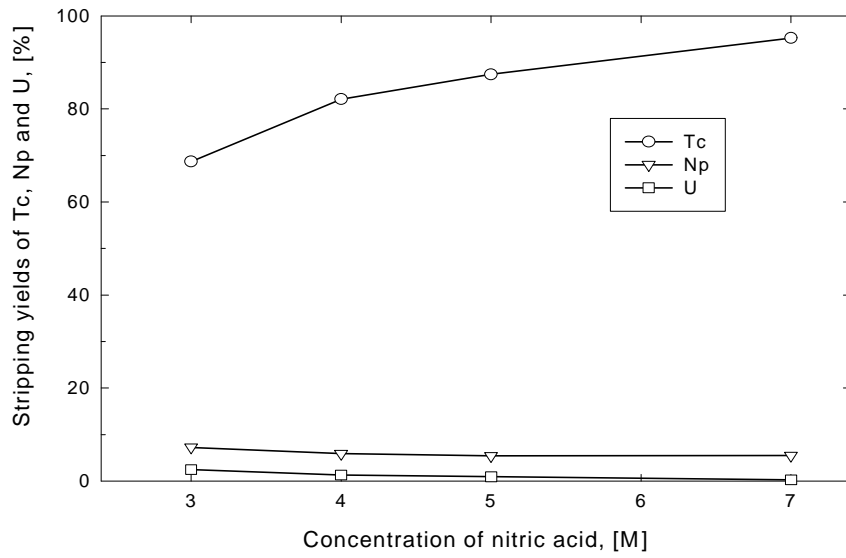


Fig. 3. Stripping yields of Tc, Np and U with concentration of initial nitric acid at O/A=1.

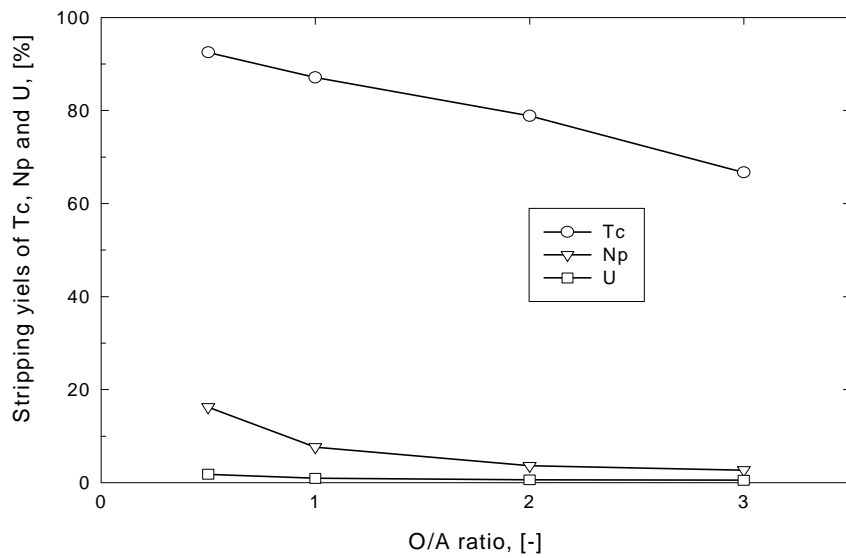


Fig. 4. Stripping yields of Tc, Np and U with O/A ratio at 5M HNO<sub>3</sub>.

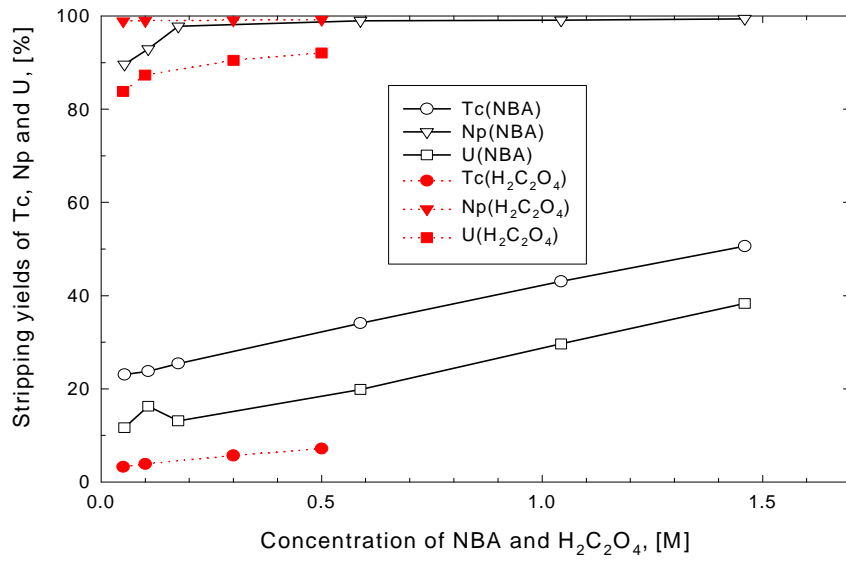


Fig. 5. Stripping yields of Tc, Np and U with concentration of NBA and  $H_2C_2O_4$  at  $O/A=1$ .

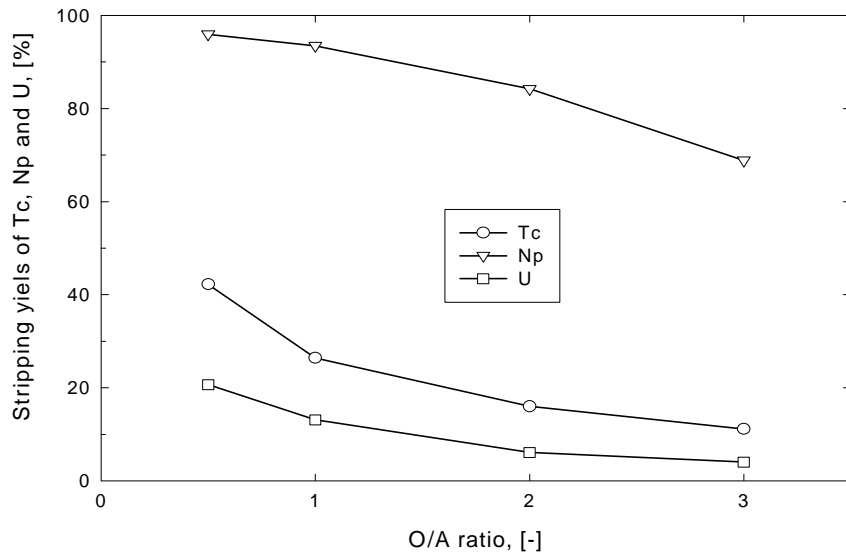


Fig. 6. Stripping yields of Tc, Np and U with O/A ratio at 0.175M NBA.

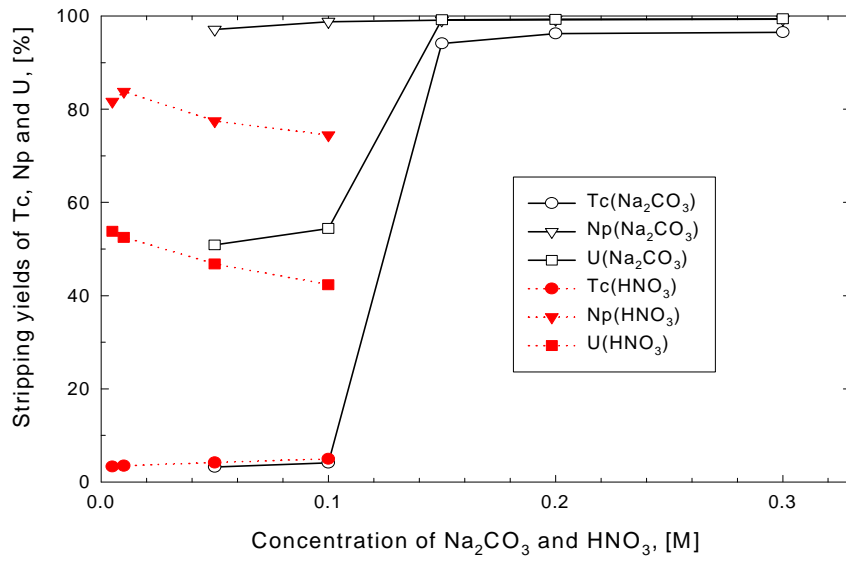


Fig. 7. Stripping yields of Tc, Np and U with concentration of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and initial nitric acid at O/A=1.

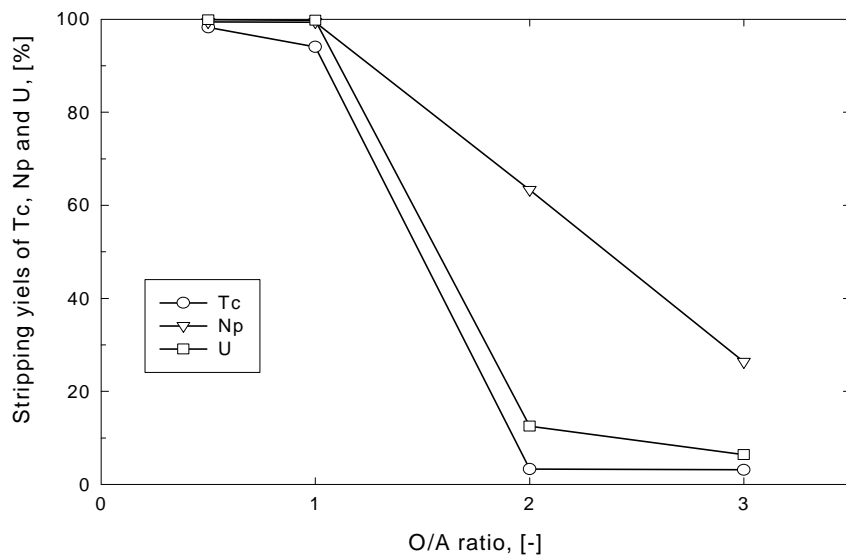


Fig. 8. Stripping yields of Tc, Np and U with O/A ratio at 0.15M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.