

소량의 TOA가 함유된 30% TBP/dodecane에 의한 Tc, Np 및 U의 공추출

Extraction behaviour of Tc, Np and U by 30% TBP/dodecane containing a small amount of TOA

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

요 약

본 연구는 30% TBP/dodecane에 TOA(tri-n-octylamine)를 소량 첨가하는 방법(30% TBP/x% TOA)에 의해 Tc의 추출율을 증진시키면서 Tc, Np, U만을 선택적으로 공추출 시키는 조건을 찾기 위하여 수행하였다. 30% TBP에 의한 Tc 추출의 경우 질산농도 0.8M 이하에서는 H^+ 농도와 TBP의 자유농도 간의 경쟁반응으로, 1M 이상에서는 TBP의 자유농도에만 의존하여 추출된다. 반면에 30% TBP/x% TOA의 경우 수용상 내 NO_3^- 농도 2M 이하에서는 TOA 내 함유되어 있는 NO_3^- 과 수용상 내 TcO_4^- 간의 음이온 교환반응에 의해 추출된다. 한편 질산농도 1M에서의 Np 산화제는 $K_2Cr_2O_7$ 가 효과적이며, 1M HNO_3 및 0.001M $K_2Cr_2O_7$ 에서 30% TBP/0.5% TOA에 의한 Tc, Np, U의 추출율은 각각 81%, 86%, 89.2%였으며, 기타 Am, Nd, Mo, Fe 등은 5% 이하였다. 이로부터 30% TBP/x% TOA가 Tc의 추출증진을 위한 가장 효과적인 방법이라는 것과 Tc를 제외한 기타 원소의 추출은 거의 TBP에 의해 주도됨을 알 수 있다. 그리고 공존원소가 Tc의 추출에 미치는 영향은 없고, 30% TBP/x% TOA 사용 시 제 3 상 방지를 위해 Zr의 선 제거가 필요하다.

Abstract

In order to enhance extraction yield of Tc, the extraction of Tc in a simulated solution by means of adding a small amount of tri-n-octylamine in the 30% tributyl phosphate/n-dodecane(hereafter described 30% TBP/x% TOA) was investigated, and effects of nitric acid and TOA concentration for the selective co-extraction of Tc, Np and U were studied. The extraction of Tc(D_{Tc-TBP}) with 30% TBP occurred by competing reaction between H^+ ion concentration in aqueous phase and free TBP concentration at less than 0.8M HNO_3 . Above 1M HNO_3 , however, D_{Tc-TBP} depended on only the free TBP concentration. On the other hand,

the extraction of Tc($D_{Tc-TBP/TOA}$) with 30% TBP/x% TOA occurred through a simple anion exchange mechanism between TcO_4^- in aqueous phase and NO_3^- ion in organic phase at nitrate concentration of less than 2M in aqueous phase. $K_2Cr_2O_7$ was a effective oxidant of Np at 1M HNO_3 . At 1M HNO_3 , 0.001M $K_2Cr_2O_7$ and 30% TBP/ 0.5% TOA, the 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%. It was found that the system of 30% TBP/x% TOA was more effective than any other extraction systems for enhancement of Tc extraction and the other elements, except for Tc, were extracted mainly by TBP. Coexisting elements such as Eu, Nd, Mo and Fe have not been found to affect the extraction yields of Tc. When the 30% TBP/x% TOA system was used, Zr had to be pre-removed to prevent the formation of 3rd phase.

1. 서 론

Tc, Np, U의 분리법으로는 용매추출법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 등 여러 가지 방법이 제시되고 있으나, 방사선에 대한 안정성이 입증된 TBP(tributyl phosphate)에 의한 용매추출법이 많이 수행되고 있다. 이때 TBP에 대한 금속이온의 산화수에 따른 추출능은 VI>IV>V 순으로, Np를 VI가로 산화시키면 Np과 U은 별문제 없이 함께 분리할 수 있으나, Tc의 경우는 2M HNO_3 , 30% TBP에서 분배계수가 0.37(추출율=27%)로 본질적으로 적어 연속추출 장치의 단수를 무한히 증가시켜도 99%의 추출이 불가능한 실정이다. 그러므로 본 연구는 HLW(high-level radioactive waste)로부터 Tc의 추출율을 증진시키면서 Tc/Np/U만을 선택적으로 공추출 시키고 기타 원소는 특히 Am은 수용상에 잔존시킬 수 있는 분리법 개발을 목적으로 수행하였다.

Tc의 분리증진을 위한 지금까지의 연구는 우선 Zr, Ce, U 등을 첨가하여 Tc과의 착물 형성을 증진시키는 방법과 추출제 자체를 CMPO(n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide)나 amine 계열의 추출제로 변경하는 방법이 수행되고 있다. 전자의 경우는 HLW 내 염(특히 Zr, Ce 등)의 증가를 야기시켜 공존하는 다른 원소의 추출 거동에 나쁜 영향을 미칠 수 있고 초기 취급용액의 산도를 높여야 한다는 문제점을 갖고 있다. 반면에 후자의 CMPO 경우 3가 금속이온인 Am, Cm, RE 및 Zr, Mo 등의 추출을 함께 증진시켜 Tc의 추출 선택성을 저하시키고 있다. 그리고 amine 계열의 추출제는 Tc의 추출율은 향상되나 질산매질에서 U(VI), Np(VI)의 추출율이 낮아 매질을 황산으로 변경시키거나 Np(IV), U(IV)로 환원시키든지 또는 공존 음이온의 농도를 증가시켜야 하는데 매질의 변경은 HLW가 질산 매질이므로 거의 불가능하고, 음이온의 증가는 Am, Cm, RE 등의 추출율을 함께 증가시키는 문제점을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 30% TBP/n-dodecane(이후 30% TBP로 기술)의 장점인 Np(VI), U(VI)의 추출율을 그대로 유지하면서 Tc의 추출율을 증진시키기 위하여 30% TBP에 amine 계열의 추출제인 TOA(tri-n-octylamine)를 소량 첨가하는(이후 30% TBP /x% TOA로 기술) 방식을 선정하여 수행하였다. 우선 단일 성분계 용액을 대상으로 하여 30% TBP 및 30% TBP/x% TOA에

의한 질산 및 Tc의 추출 거동을 각각 분석하고, 동시에 기타 원소의 공추출 거동을 파악하여 Tc의 추출 증진 최적 조건을 규명하였다. 또한 최적 조건하에서 조업 변수인 O/A 비 변화에 대한 영향과 U, Zr, Fe, Mo 등이 각각 첨가되었을 경우 이들 공존 원소들이 Tc의 추출에 미치는 영향 등을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 모의용액 제조

모의용액은 본 연구의 관심 대상 핵종인 Tc에 다른 장수명핵종인 Np, Am 및 미량의 U과 RE(rear earth element)의 대표원소로 Eu, Nd 그리고 용매추출 전 공정에서 문제 핵종으로 작용하고 있는 Zr, Mo 및 Fe 등을 각각 선정하여 구성하였다. 용액 제조 시 사용된 모든 시약(Mo를 제외하고는 모두 질산염 형태) 및 Np의 산화제로 이용한 NH_4VO_3 과 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 는 모두 특급 시약으로 기타의 정제 과정 없이 사용하였다. Tc 및 Np은 영국의 AEA Technology에서, Am 및 Eu은 미국의 IPL(Isotope Product Lab.)에서 2M 질산에 용해되어 있는 Np-237, Tc-99, Am-241 및 Eu-152의 방사성 동위원소를 각각 구입하여 사용하였다. 모의용액 내 각 원소의 농도는 실제 HLW의 농도를 고려하여 Table 1과 같이 구성하였다.

Table 1. Chemical compositions of the simulated HLW

	Compound	Concentration		Compound	Concentration
Tc	Tc-99	$5 \times 10^{-6} \text{M}$	Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.043 M
Np	Np-237	Tracer	Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.066 M
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.008 M	Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.069 M
Am	Am-241	Tracer	Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.038 M
Eu	Eu-152	Tracer			

2.2 추출용매 제조

본 연구의 기본 추출제인 TBP(순도 99.5%)와 TOA(순도 98%)는 질산을 상당량 추출하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 이를 직접 사용하는 경우 추출 반응이 진행되는 동안 수용상의 질산 농도가 상당량 변화하게 되며, 이를 최소화하기 위해서는 추출시험 전에 유기상을 질산과 선평형 시켜야 한다. 따라서 추출용매는 30% TBP 및 30% TBP/x% TOA를 희석제인 n-dodecane과 혼합하여 추출조건에 맞는 질산용액과 평형상태가 되도록 진탕한 후, 상분리가 이루어지면 유기상만을 분리하여 여과지로 미량의 수분을 제거하여 준비하였다.

2.3. 실험 방법

모든 실험은 회분식으로 상온에서 수행하였다. 방법으로는 20ml 용량의 vial에 미리 제조한 모의용액과 선평형 시킨 30% TBP나 30% TBP/x% TOA를 실험 조건에 맞추어 각각 일정량을 취한 후, 온도 및 시간 조절기가 부착된 진탕기를 이용 1시간 진탕하여 완전히 평형이 이루어지

도록 한다. 그런 다음 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 동위 원소인 Np-237, Am-241, Eu-152은 MCA를 이용하여, Tc-99는 LSC를 이용하여 각각 분석하였다. 그리고 수용상 내 질산 농도의 분석은 0.1N NaOH를 적정용액으로 이용하여 자동 적정 분석기로 각각의 수소이온(H⁺) 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_{Org.}/C_{Aq.})

C_{Org.}, C_{Aq.} : 각각 유기상 및 수용상에서의 각 원소 농도(mol/L)

3. 실험 결과 및 토의

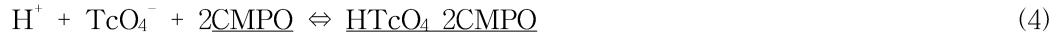
3.1 추출 계 영향

Fig. 1은 상기 각 추출 계에 의한 수용상 내 질산농도 변화에 따른 Tc의 추출율이다. 추출 계에 따라 추출 거동이 매우 상이함을 알 수 있다. 우선 TBP 단독의 경우 질산이 없는 경우에는 거의 추출이 되지 않고, 질산농도 0.8M까지는 질산농도 증가에 따라 추출율이 증가하다가 1M 이후에서는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 반면에 Zr (4g/L)-TBP 및 U(2g/L)-TBP의 경우 질산농도 1M 이하에서는 TBP 단독의 경우와 추출율이 거의 유사하나 2M 이상에서는 TBP 보다 높은 추출율을 보이고 있다. 특히 Zr(4g/L)-TBP 경우 질산농도 5M에서 약 75% 정도가 추출되었다. 이는 Zr-TBP 및 U-TBP의 경우 각각 식(1), (2)과 같은 음이온 교환반응에 의해 첨가된 소와 Tc이 착물을 형성하여 추출되며 U보다는 Zr 첨가 시 높은 추출율을 보인다는 Kolarik 및 Jassim의 결과와 유사한 경향이다. 여기서 밑줄은 유기상을 의미한다. 이외에도 Zr-TBP는 고산도(3M 이상)의 질산용액을 대상으로 Tc을 회수하는 데는 다른 어떤 추출 계보다도 가장 효과적임을 알 수 있다.



한편 TBP에 CMPO가 첨가되는 경우([CMPO]/[TBP]의 몰 농도 비=0.018)의 Tc 추출 거동은 TBP와 거의 유사하며, CMPO에 의한 Tc의 추출이 고려되어 TBP 단독의 경우 보다 높은 추출

율을 보이고 있다. 추출 거동이 비슷한 것은 TBP와 CMPO가 모두 중성의 추출제로 식(3), (4)와 같은 용매화 반응으로 추출되는 데 기인하는 것 같다.



마지막으로 TBP에 TOA를 첨가하는 경우([TOA]/[TBP]의 몰 농도 비=0.021)는 질산 농도 증가에 따라 추출율이 급격히 감소되는 현상을 보이며, 질산농도 2M 이하에서는 다른 추출 계와 비교하여 매우 높은 Tc의 추출율을 보이고 있다. 이상의 결과로부터 Tc의 회수율을 증진시키면서 HLW로부터 Tc, Np, U만을 선택적으로 분리하기 위한 본 연구에서는 TBP에 TOA를 소량 첨가하는 추출 계를 선정하였다.

3.2. Tc 추출

Tc의 추출에 앞서 30% TBP 및 30% TBP/x% TOA에 의한 질산의 추출을 규명하기 위하여 초기 질산농도 변화에 따른 질산의 추출 분배계수($D_{\text{HNO}_3\text{-TBP}}$, $D_{\text{HNO}_3\text{-TBP/TOA}}$)를 Fig. 2에 나타내었다. 30% TBP 및 30% TBP/x% TOA 모두 질산농도 증가에 따라서 추출이 증가하고 있다. 이는 TBP 및 TOA 단독에 의한 각각의 질산추출이 $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{TBP}_f \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ 와 $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{TOA}_f \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \cdot \text{TOA}$ 로 보고되고 있어 30% TBP/x% TOA에 의한 질산 추출은 수용상의 $[\text{H}^+]$ 농도와 추출제의 자유농도 간의 함수로 $[\text{H}^+]$ 농도 증가에 따라 질산의 추출이 증가하고 있다. 여기서 TBP_f 및 TOA_f 는 각각 추출반응에 참여하지 않은 자유농도이다. 그리고 TOA가 첨가되는 경우 TBP 단독 보다 높은 추출 보이고 있는데 이는 TOA에 의한 질산 추출이 고려되어 나타나는 것으로 보인다.

Fig. 3은 30% TBP 및 30% TBP/x% TOA에 의한 수용상 내 질산농도 변화에 따른 Tc의 추출 분배계수($D_{\text{Tc-TBP}}$, $D_{\text{Tc-TBP/TOA}}$)이다. 30% TBP 단독의 경우를 고찰하여 보면 질산농도 0.8M 이하에서는 질산농도 증가에 따라 추출율이 증가하다가 1M 이상에서는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 Fig 3에 나타낸 Pruett의 결과나 Jassim의 결과인 수용상 내 질산농도 0.5~0.8M에서 추출율이 최대치에 도달하였다가, 이후에는 급격히 감소한다는 것과 동일한 경향이다. 그리고 Fig. 1에서 보는바와 같이 질산이 없는 상태에서 전혀 추출이 일어나지 않는 것으로 보아 TBP-HNO₃ 계에서의 Tc 추출은 TBP와는 직접적으로 결합하지 못하고, 지금까지 보고된 HTcO₄ 형태로 다음과 같은 반응식에 의거 추출되는 것으로 생각된다.



K_{TBP} 는 평형상수이고, TBP_f 는 자유농도로 $[\text{TBP}]_f = [\text{TBP}]_i - [\text{HNO}_3] - 3[\text{TcO}_4^-]$ 의해 계산된다. 이

때 $[TBP]_i$ 는 초기 TBP 농도로 30% TBP의 경우 1.1M이다. 그리고 수용상에서 $HTcO_4$ 는 다음과 같이 해리되며 여기서 K_d 는 $HTcO_4$ 의 해리상수이다.



Tc의 추출 분배계수, D_{Tc-TBP} , 는 다음과 같이 정의되며,

$$D_{Tc-TBP} = \frac{[HTcO_4 \cdot 3TBP]}{([HTcO_4] + [TcO_4^-])} \quad (7)$$

식(5), (6), (7)로부터 $D_{Tc-TBP} = K_{TBP} [H^+][TBP]_f^3 / (1 + [H^+]/K_d)$ 가 된다. $HTcO_4$ 의 해리상수 K_d 는 0.5~0.9[23]로 보고되고 있으며, 이를 재정리하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$[H^+]/K_d < 1 \text{의 경우} : D_{Tc} \cong K_{TBP} [H^+][TBP]_f^3 \quad (8)$$

$$[H^+]/K_d > 1 \text{의 경우} : D_{Tc} \cong K_{TBP} [TBP]_f^3 \quad (9)$$

상기 식(8), (9)로부터 저산도 영역에서는 $[H^+]$ 와 $[TBP]_f^3$ 의 함수로 질산 농도 증가에 따라 Tc의 추출이 증가하다가, 고산도 영역에서는 $[TBP]_f^3$ 만의 함수로 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 TBP의 자유농도 $[TBP]_f$ 가 급격히 감소하여 추출율이 감소되는 것 같다. Fig. 4는 Fig. 3의 30% TBP의 결과를 질산농도 0.8M 이하에서는 $[H^+][TBP]_f^3$ 로, 0.8M 이상에서는 $[TBP]_f^3$ 로 나타낸 것이다. 기울기가 0.93으로 약 1승에 비례하여 식(8)과 (9)을 만족시키고 있음을 확인할 수 있다. 이때 절편으로부터 얻어진 K_{TBP} 의 값은 1.36이었다.

반면에 30% TBP/x% TOA의 경우는 질산농도 증가에 따라 Tc의 추출($D_{Tc-TBP/TOA}$)이 모두 감소하고 있다. 특히 질산농도 1M까지는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 거의 1승에 비례하여 감소하다가 2M 이상에서는 2~3승에 비례하여 급격히 감소하고 있다. 이는 0.5% TOA/cyclohexane에서 수행한 Boyd의 결과와 일치되는 경향으로 질산농도 2M 이상에서는 상당량의 질산이 추출되어 Tc의 추출에 이용될 TOA의 자유농도가 상대적으로 많이 감소하여 추출율이 급격히 감소된 것으로 생각된다. Fig. 5에는 TOA 농도 변화에 따른 Tc의 분배계수를 나타내었다. 추출제의 농도 증가에 따라 증가하는 일반적인 경향을 따르며, 질산농도 2M까지는 TOA에 거의 1승에 비례하고 있어 TOA와 1:1의 비율로 추출됨을 알 수 있다. 이상의 Fig. 3과 Fig 5의 결과로부터 30% TBP/x% TOA에 의한 Tc의 추출은 다음과 같은 음이온 교환반응에 의거 추출됨을 알 수 있다.



$K_{TBP/TOA}$ 는 평형상수이며, 이때 Tc의 추출 분배계수는 다음과 같이 표현된다.

$$D_{Tc-TOA/TBP} = K_{TBP/TOA} \frac{[HNO_3 \ TOA]}{[NO_3^-]} \quad (11)$$

Fig. 6은 수용상 내 NO_3^- 농도 2M 이하에서 얻어진 Fig. 5의 결과를 $[HNO_3 \ TOA]/[NO_3^-]$ 에 대한 Tc의 분배계수로 나타낸 것이다. $[HNO_3 \ TOA]/[NO_3^-]$ 에 따라 기울기가 1.03으로 거의 1승에 비례하여 증가하고 있어 식(11)를 만족하고 있음을 알 수 있다. 이때 절편으로부터 얻어진 $K_{TBP/TOA}$ 의 값은 666.8 이었다. 이로부터 Tc의 추출은 TBP보다는 TOA에 의해 추출이 보다 용이하게 이루어짐을 알 수 있다. 그러나 질산농도 3M 이상에서는 식(11)를 만족시키지 못해 다른 추출 반응기구에 의해 추출되는 것 같으나, 본 연구에서는 이에 대한 원인 규명은 수행하지 않았다. 이외에도 질산농도를 5M 이상 높여주면 TBP/TOA에 추출된 Tc을 효과적으로 역추출할 수 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 Tc의 추출율을 증진시키는 조건으로 1단 기준 Tc을 80% 정도($D > 4$) 추출시키는 30% TBP/0.5% TOA/1M HNO_3 를 최적 조건으로 선정하였다.

3.3. Np 추출

Fig. 7은 질산농도 1M에서 30% TBP에 첨가된 TOA 농도 변화와 산화제 종류 및 첨가 유무에 따른 Np의 추출율이다. Np의 추출율은 TBP에 첨가 TOA 농도가 증가함에 따라 다소 증가하고 있으나, 모두 실험 오차 범위에 있어 Np의 산화 추출은 거의 TBP에 의해 주도됨을 알 수 있다. 산화제 종류로는 $K_2Cr_2O_7$ 의 경우 표준환원전위가 1.33V(SHE)로 NH_4VO_3 의 1.0V보다 커 Np(V)을 보다 많이 신속하게 Np(VI)로 산화시켜 Np의 추출율을 증가시키고 있고, $K_2Cr_2O_7$ 농도가 증가할 수록 Np의 추출율이 증가하는 일반적인 경향을 보이고 있다. 이때 Np(VI)/Np(V)의 표준환원 전위는 1.14V이다. 한편 산화제가 첨가되지 않은 경우 추출이 거의 되지 않고 있다. 이는 질산농도 1M에서 Np(VI)/Np(V)의 비는 0.04 이하로 Np(V)가 96% 이상 존재한다는 Tanaka의 결과와 일치하는 것으로, 질산농도 1M에서 Np(V)의 분배계수가 각각 0.008(30% TBP), 0.0036(10% TOA/xylene) 정도임을 고려할 때 당연한 결과이다. 이상의 결과로부터 본 연구에서는 Np의 산화제로 NH_4VO_3 대신 $K_2Cr_2O_7$ 을 선정하였으며, 이의 농도는 1단 기준 Np을 약 80% 이상 추출시킬 수 있는 0.001M로 선정하였다.

3.4. U 및 기타 핵종 추출

Fig. 8은 질산농도 1M에서 30% TBP에 첨가된 TOA 농도 변화 따른 U, Am, Eu, Nd, Mo 및 Fe의 추출율이다. U의 경우를 제외하고는 거의 추출되지 않고 있으며, 또한 모든 원소가 TOA 농도 증가에 거의 영향을 받지 않아 이들의 추출이 TBP에 의해서 주도됨을 알 수 있다. 이는 U를 제외하고 TBP, TOA 각각에 대한 이들의 분배계수가 적은 데 기인하는 것으로 Am의 경우 질산농도 1M, 10% TOA의 경우에도 분배계수가 3.6×10^{-4} 이다.

Fig. 9는 30% TBP/0.5% TOA/1M HNO_3 계 (Np의 산화제로 0.001M의 $K_2Cr_2O_7$ 가 첨가)에서 O/A 비 변화에 따른 각 원소의 추출율이다. O/A 비 증가에 따라 추출율이 증가하고 있다. 이는

O/A 비 증가에 따라 유기상 내 추출제의 자유 농도가 증가된 데 기인한 것으로, 동일 상비에서 추출제의 농도를 증가 시켜 주는 것과 같은 효과를 나타낸다. 그리고 산화제가 첨가되지 않은 Fig. 8의 동일 조건(30% TBP/0.5% TOA/1M HNO₃, O/A=1)에서 얻은 값과 비교하여보면 Np를 제외한 모든 원소는 산화제 첨가 유무에 거의 영향을 받지 않고 있다. 이는 Np를 제외한 모든 원소의 표준환원전위가 K₂Cr₂O₇의 1.33V 보다 매우 적은데 기인한다. O/A=2에서 Tc, Np, U은 각각 87%, 86%, 95%, 그리고 Am, Eu, Nd 등의 3가 금속이온은 10%, Mo, Fe은 약 5% 정도가 추출되었다. 그러므로 연속추출장치 운전 시 O/A 비는 2 이하에서 조업하면 좋을 것으로 판단된다.

3.5. 공존원소 영향

Tc의 추출에 미치는 공존원소들의 영향을 조사하기 위하여 기준이 되는 Tc에 U, Mo, Fe 및 Nd 등을 각각 하나씩 첨가하여 수행하였다. Fig. 10에는 질산농도 1M, 30% TBP/0.5% TOA에서 첨가된 U, Mo, Fe 및 Nd의 농도 변화에 따른 Tc의 추출율이 나타나 있다. 동일 조건에서 Tc이 단독으로 존재할 때의 추출율이 약 81% 임을 고려할 때 U, Mo는 별 영향이 없으나, Fe와 Nd는 농도 증가에 따라 감소 폭은 미미하지만 감소하고 있다. 이는 본 연구에서 사용한 질산염 형태의 시약에서 기인하는 것으로 6g/L의 U, Nd 및 Fe의 경우 수용상 내 NO₃⁻ 농도가 각각 0.05M, 0.125M, 0.322M이 증가된다. 식(11)의 수용상 내 NO₃⁻ 농도가 증가하면 Tc의 추출이 감소한다는 것과 일치하는 것으로 Mo의 시약은 질산염의 형태가 아니므로 U은 NO₃⁻ 농도의 증가폭이 적어 변화가 없었으며 Nd, Fe는 증가폭이 다소 커 Fe >Nd 순으로 Tc의 추출율이 감소하고 있다. 이로부터 Tc 추출에 미치는 공존 원소의 영향은 없고, TBP/TOA에 의한 Tc의 추출은 TOA에 의해 주도되며, TOA-H⁺NO₃⁻ 내 NO₃⁻와 수용상 내 TcO₄⁻의 단순한 음이온 교환 반응에 의거 추출됨을 재확인 할 수 있었다. 한편 Zr의 경우는 수용상과 유기상의 경계면에서 제 3상이 형성되어 이에 대한 연구는 수행하지 못했다.

Table 2는 질산농도 1M, 30% TBP/x% TOA 계에서 Zr 농도 변화에 따르는 제 3상 형성 유무를 목측으로 관찰한 결과이다. 여기서 음영이 들어 있는 부분은 제 3상이 형성되는 영역이다. 이 결과로부터 30% TBP/0.5% TOA의 추출제를 사용하기 위해서는 Zr을 99% 이상 미리 제거시켜야 함을 알 수 있다.

Table 2. Formation conditions of 3rd phase in the interface at 25°C

TOA, [%]	0	0.1	0.3	0.5	1.0
Zr, [M]	6×10^{-6}	6×10^{-6}	6×10^{-6}	6×10^{-6}	6×10^{-6}
	6×10^{-5}	6×10^{-5}	6×10^{-5}	6×10^{-5}	6×10^{-5}
	6×10^{-4}	6×10^{-4}	6×10^{-4}	6×10^{-4}	6×10^{-4}
	6×10^{-3}	6×10^{-3}	6×10^{-3}	6×10^{-3}	6×10^{-3}
	6×10^{-2}	6×10^{-2}	6×10^{-2}	6×10^{-2}	6×10^{-2}

4. 결 론

1. 30% TBP/dodecane계를 근간으로 하여 Tc의 추출율을 향상시키는 방법은 TBP에 amine 계열의 추출제인 TOA를 첨가하는 방법이 가장 효과적이다.

2. 30% TBP에 의한 Tc 추출의 경우 질산농도 0.8M 이하에서는 수소이온과 TBP의 자유농도 간의 경쟁반응으로, 1M 이상에서는 TBP의 자유농도에만 의존하여 추출된다. 반면에 30% TBP/x% TOA의 경우 수용상 내 NO_3^- 농도가 2M 이하에서는 TOA 내 함유되어 있는 NO_3^- 과 수용상 내 TcO_4^- 의 단순한 음이온 교환반응에 의해 추출된다. Tc의 추출 증진을 위한 최적 조건으로는 질산농도 1M, 30% TBP/0.5% TOA/dodecane 였으며 이때 Tc의 추출율은 약 81%이다.

3. 질산농도 1M에서 Np의 산화제로는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 이 효과적이다. 1M HNO_3 및 0.001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 에서 30% TBP/0.5% TOA에 의한 Np, U의 추출율은 1단 기준 각각 86%, 89.2% 였으며 기타 Am, Nd, Mo, Fe 등은 5% 이하가 추출되어, Tc를 제외한 기타 원소의 추출은 TBP에 의해 주도됨을 알 수 있었다. 연속추출 장치 운전 시 O/A 비는 2 이하에서 조업함이 효율적이다. 그리고 30% TBP/x% TOA 사용 시 Zr의 선 제거가 필요하며 U, Mo, Fe 및 Nd 등의 원소가 공존하고 있을 시 공존원소가 Tc의 추출에 미치는 영향은 없다.

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

참고 문헌

1. D. J. Pruet, ORNL/TM-8668, (1984).
2. W. W. Schultz, et al., "Science and technology of TBP", CRS Press, Florida, USA, (1990).
3. G. Uchiyama, S. Fujine, S. Hotoku and M. Maeda, *Nucl. Tech.*, **102**, 341(1993).
4. Z. Kolarik and P. Dressler, *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **7**(4), 625(1989)
5. T. N. Jassim, G. Persson and J. D. Liljenzin, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**(7), 1079 (1984).
6. G. A. Akopov, and A. F. Tsarenko, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **140**(2), 349(1990).
7. T. N. Jassim, J. D. Liljenzin and G. Persson, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**(3), 405(1984).
8. M. Takeuchi, S. Tanaka and M. Yamawaki, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **13**(1), 43 (1995).
9. G. E. Boyd and Q. V. Larson, *J. Phys. Chem.*, **64**, 988(1960).
10. K. M. Rohal and J. F. Clark, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **14**(3), 401(1996).
11. A. Landgren and J. O. Liljenzin, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**(6), 1387(1999).
12. T. Nakashima and K. H. Lieser, *Radiochim. Acta*, **38**, 203(1985).
13. C. Apostolidis, J. P. Glatz and R. Molinet, Global 1995, Versailles, France, **2**, 1027(1995).
14. C. Tanaka, et al., "Analytical chemistry of Np", PNCT-841-71-35, (1971).

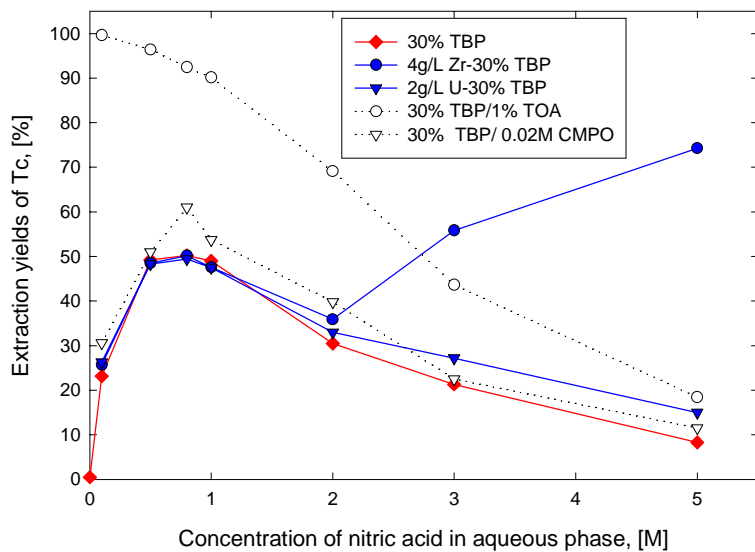


Fig. 1. Extraction yields of Tc with concentration of nitric acid in various extractant systems.

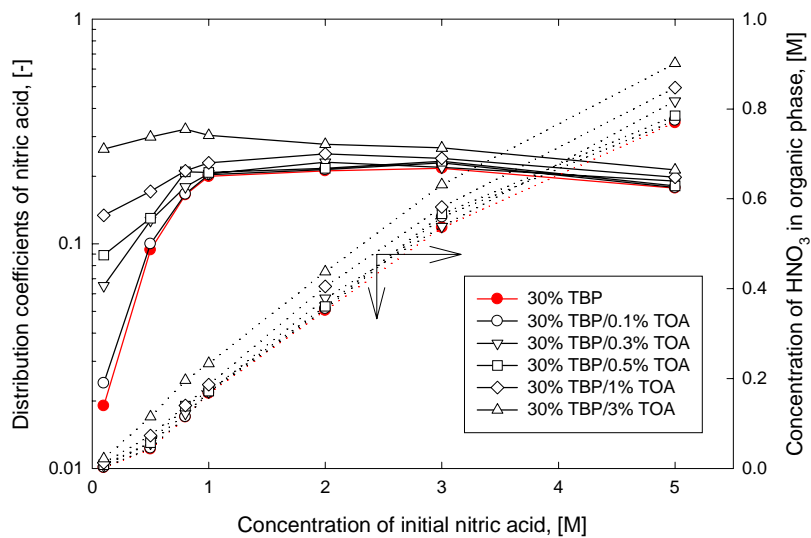


Fig. 2. Distribution coefficients of nitric acid with concentration of initial nitric acid at 30% TBP/x% TOA/dodecane system.

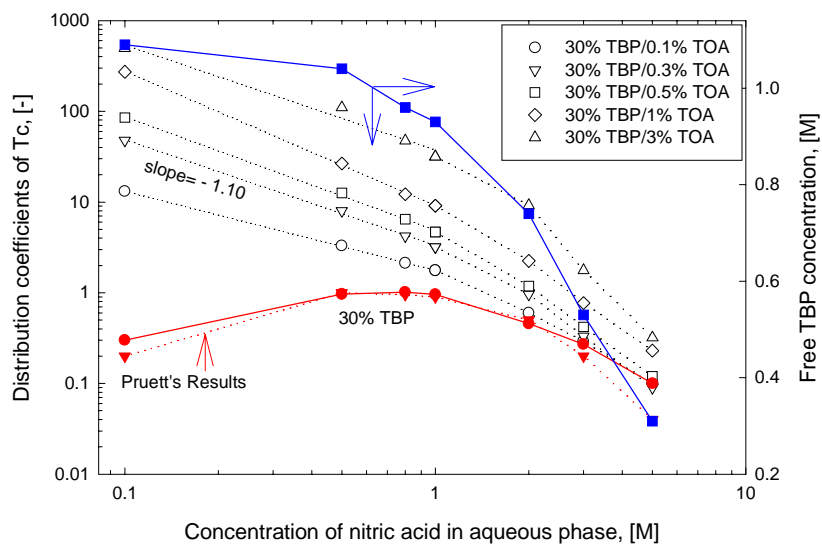


Fig. 3. Distribution coefficients of Tc with concentration of nitric acid at 30% TBP/x% TOA/dodecane system.

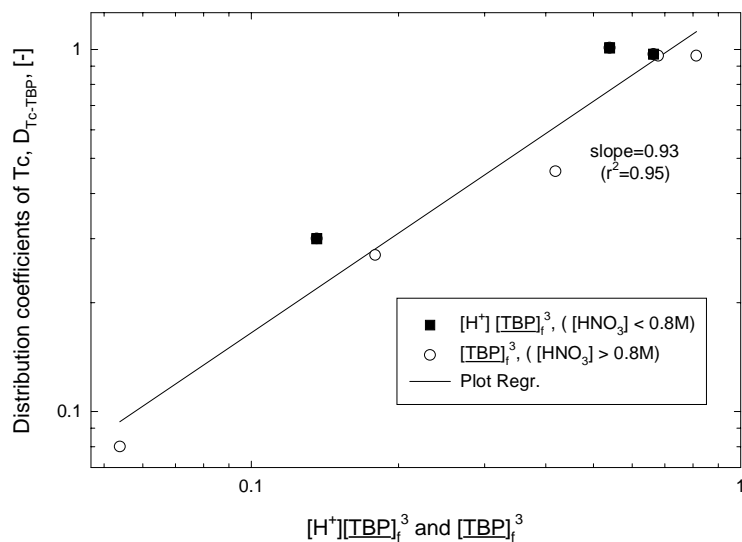


Fig. 4. D_{Tc-TBP} as a function of $[H^+][TBP]_f^3$ and $[TBP]_f^3$.

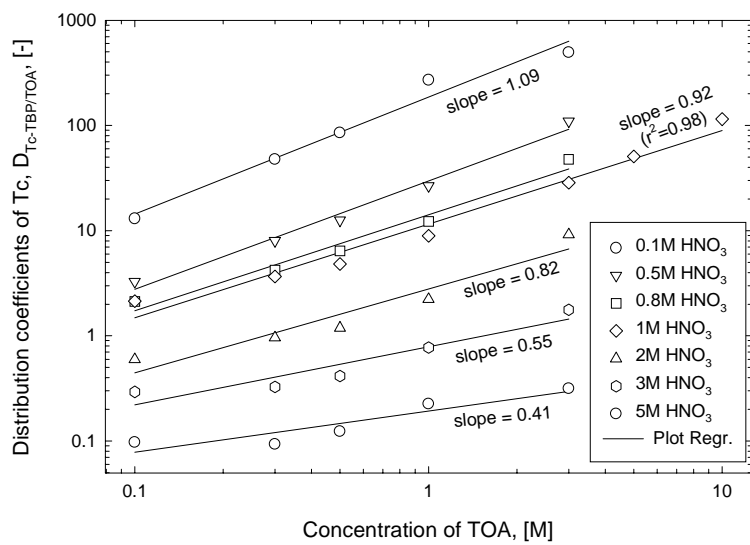


Fig. 5. Distribution coefficients of Tc with concentration of TOA at 30% TBP /x% TOA/dodecane system.

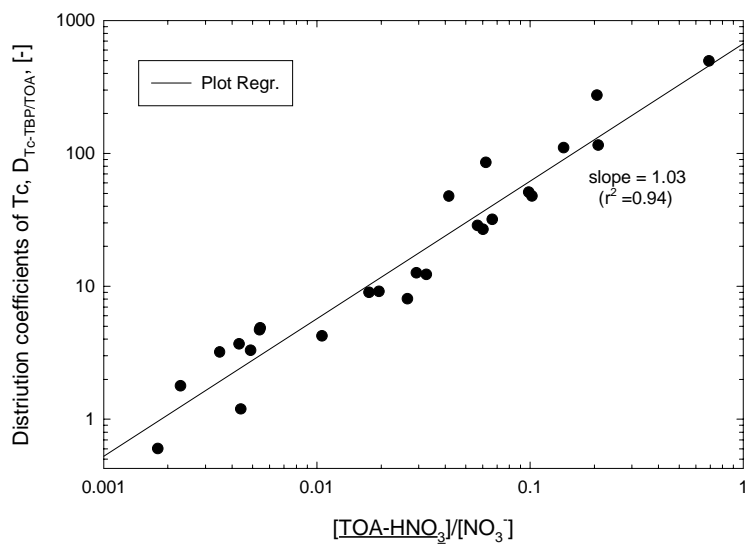


Fig. 6. $D_{Tc-TBP/TOA}$ as a function of $[TOA-HNO_3]/[NO_3^-]$

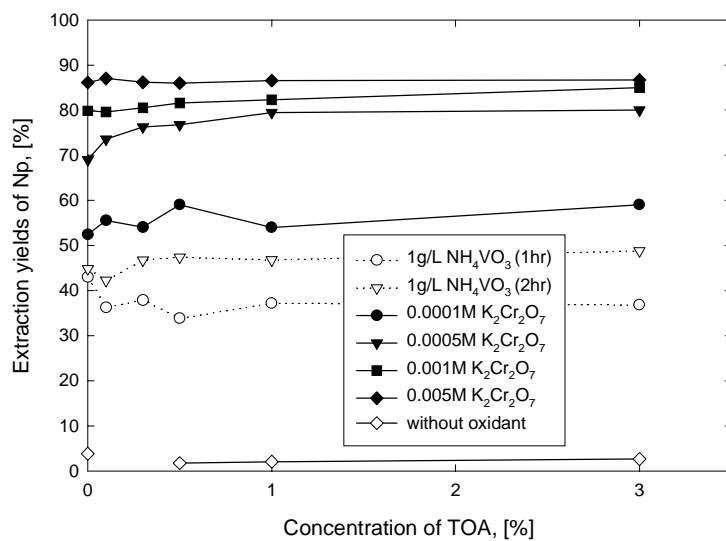


Fig. 7. Extraction yields of Np in different oxidations with concentration of TOA at 1M HNO₃ and 30% TBP/x% TOA/dodecane system.

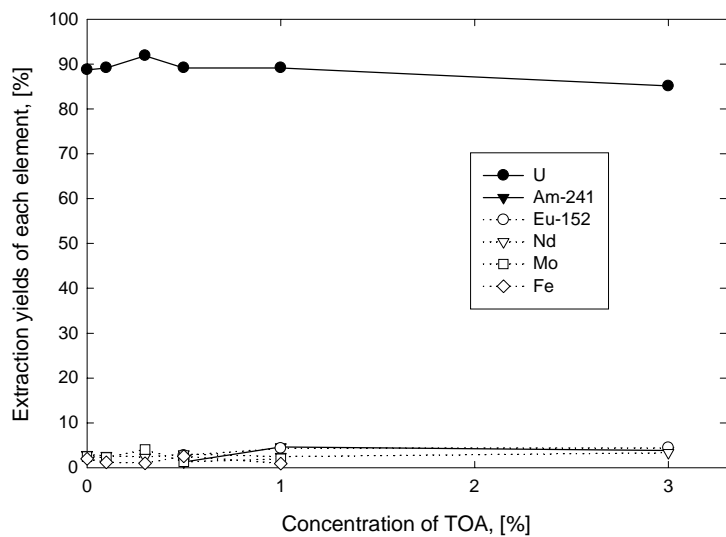


Fig. 8. Extraction yields of U, Am, Eu, Nd, Mo and Fe with concentration of TOA at 1M HNO₃ and 30%TBP/x% TOA/dodecane system.

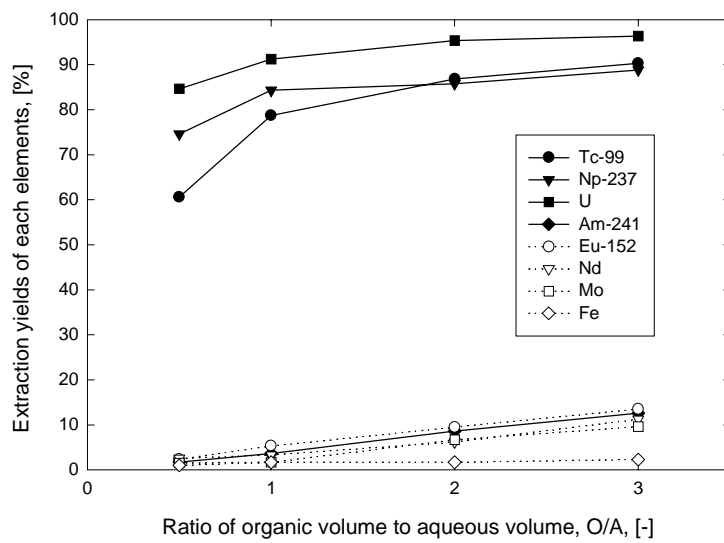


Fig. 9. Extraction yields of each element with O/A ratio at 1M HNO₃ and 30% TBP/0.5% TOA/dodecane system.

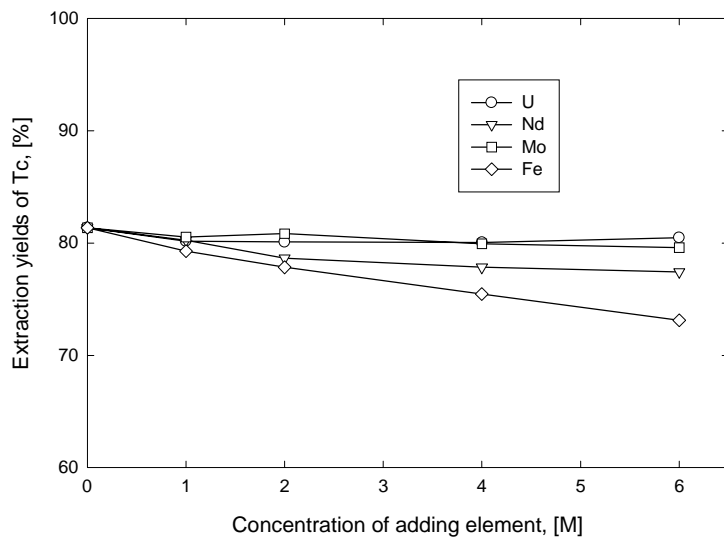


Fig. 10. Extraction yields of Tc with concentration of adding elements at 1M HNO₃ and 30% TBP/0.5% TOA/dodecane system.