

'2000춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

## TPTZ과 HDNNS를 이용한 Am의 선택적 분리

Selective Separation of Am by using TPTZ-HDNNS

권선길, 변기호, 이일희, 박현수

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

김종승

건양대학교  
충남 논산시 내동 산 30

### 요 약

HDNNS(dinonylnaphthalenesulfonic acid)와 질소 주개인 TPTZ (2,4,6 - tri (2 - pyridyl) - 1,3,5-triazine)을 추출제, CCl<sub>4</sub>를 희석제로 사용하여 회분식 계에서 Am의 선택적 분리 특성을 조사하였다. 그 결과 Am의 분리조건은 란탄족 원소들 및 농도에 무관하게 질산 농도는 대략 0.125M, HDNNS 농도 및 TPTZ 농도는 각각 약 0.05M과 약 0.032M이 좋았고, 이 조건에서 Am과 란탄족 원소들과의 분리계수는 약 10 이상을 얻을 수 있었다. 모든 실험조건에서 Am의 추출율은 1성분계, 4성분계, 6성분계와 같이 수용상의 금속이온 농도가 증가함에 따라 감소하였다. Am의 추출율은 TPTZ 농도가 수용상의 금속이온 농도보다 높으면 TPTZ 농도가 증가함에 따라 감소하나 TPTZ 농도가 수용상의 금속이온 농도보다 낮으면 TPTZ 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 그리고 본 실험에서 란탄족 원소들의 추출 거동은 유사하였다.

Abstract

Selective separation of Am by using TPTZ-HDNNS in  $\text{CCl}_4$  were investigated at the batch system. The separation conditions of Am were independent of lanthanide elements and concentrations. Use of 0.125M nitric acid medium, 0.05M HDNNS, 0.032M TPTZ yielded a good separation efficiency. With the above experimental conditions, the separation factors of Am and lanthanide elements were found to be above 10. At the condition of all experiment, the extraction yields of Am were decreased by increasing the metal ion concentrations in the aqueous phase, namely, 1 component system, 4 components system and 6 components system. The extraction yields of Am gradually decreased by increasing the TPTZ concentration in the case of more than metal ion concentrations whereas the extraction yields increased with TPTZ concentration in the case of less than metal ion concentrations. The extraction behaviour of lanthanides were similar for this study.

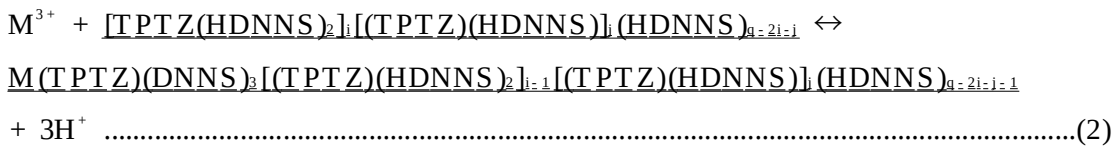
## 1. 서 론

현재까지 악틴족 그룹과 란탄족 그룹을 상호 분리하기 위해 사용하는 방법으로는 두 그룹에 대해 형성된 복합체의 결합강도의 순서 차이를 이용하거나 복합체의 배위결합 세기를 이용하여 분리하는 것에 기초를 두고 있다[1]. 전자는 주로 산소 형태의 hard donor를 이용하는 것으로 복합체 안정도가 이온의 상호작용에 기초하기 때문에 악틴족 그룹과 란탄족 그룹을 분리하기가 어렵다. 반면에 후자는 soft donor를 이용하는 것으로 기술적으로 이상적인 방법으로 알려져 있다. 이중 soft *N* donor 형태인 TPTZ은 1984년 Musikas에 의해 TPTZ과 3가 금속 이온들과의 형성상수, 용해도 등의 기초 실험 자료가 제시되기 시작하여 현재까지도 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 한편, 국내에서의 pyridine계 추출제에 의한 악틴족 그룹과 란탄족 그룹의 분리는 1997년 한국원자력연구소에서 처음으로 시도되었다. 정제한 HDNNS와 TPTZ를 이용하여 Am, Eu 및 Nd에 대한 개별 추출특성을 분석하였고, TPTZ과 같은 pyridine계 추출제로 상품화되어 있지 않는 Picolinamide ( $\text{C}_8\text{H}_{17}$ )를 자체적으로 합성하여 Am, Eu 및 Nd에 대해 추출실험을 실시하였는데 TPTZ보다 좋은 결과를 얻지 못하였다. 그래서 본 연구에서는 TPTZ을 추출제로

사용하여  $A_m$ 의 추출에 미치는 란탄족 원소들과 농도, HDNNS 농도, TPTZ 농도, 질산 농도 및 상비의 영향을 조사하여  $A_m$ 과 란탄족 원소들과의 상호분리 조건을 제시하였다.

## 2. 이 론

TPTZ은 pyridine이 함유되어 있는 질소 주개 추출제로 란탄족 그룹보다는 악틴족 그룹에 더 선택성이 있으며, 금속이온(M)과는  $M-TPTZ^{3+}$ 형태의 착화합물을 형성한다. 이 착화합물에 HDNNS이 첨가되면 TPTZ과는 식(1)과 같이 반응하고, 금속이온과는 식(2)과 같이 반응하여 금속이온을 유기상으로 이동시키는 것으로 알려져 있으나 정확한 메커니즘은 아직까지 밝혀지지 않고 있다.



여기서,  $p = i + j$ , 밑줄은 유기상, M은 3가 이온 금속을 나타낸다.

## 3. 실 험

### 3.1 HDNNS (dinonylnaphthalene sulfonic acid) 정제

일반적으로 HDNNS는 n-heptane이나 다른 지방족 희석제에 용해되어 있는 형태로 제조되는데 여기에는 dinonylnaphthalene의 술폰화 부산물인 다양한 이성체들에 기인하여 중성의 불순물들이 함유되어 있다. 그래서 본 실험에서는 Alfa사 제품으로 헵탄에 녹아있는 50% HDNNS를 구입하여 Danesi [3]등이 제시한 방법으로 정제한 후 IR spectrum 및 NMR spectrum으로 순도를 확인하여 사용하였다.

### 3.2 실험방법 및 분석

용액제조 시 사용한 시약은 특급 시약(Aldrich 사 제품)으로 정제과정 없이 직접 사용하였고, 특히  $^{241}\text{Am}$ 과  $^{152}\text{Eu}$ 는 Isotope Product Laboratories에서 구매하여 사용하였다. 실험은 TPTZ과 HDNNS( $\text{HO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_5(\text{C}_9\text{H}_{19})_2$ )을 추출제,  $\text{CCl}_4$ 를 희석제로 사용하였다. 그리고 모의 용액에 함유된 조성성분의 차이에 따라서 Am의 추출을 변화를 조사하기 위하여 먼저 추출 거동의 기준이 되는  $^{241}\text{Am}$ 이 단독으로 존재할 때의 추출거동을 조사한 1성분계 모의용액과 여기에 Nd, Ce 및 Eu (미량의 Eu-152 함유)이 실제 고준위 폐액의 농도로 함유한 4성분계 모의용액, 4성분계 모의 용액에 La, Y이 함유된 6성분계 모의용액을 제조하였는데 모든 원소들은 3가이고 각각의 원소농도는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Compositions of the Simulated Liquid Waste.

| Element           | Compound                                             | Concentration(M)                    |
|-------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| $^{241}\text{Am}$ | $\text{AmCl}_3$                                      | trace amount( $10^{-8}$ $10^{-9}$ ) |
| $^{152}\text{Eu}$ | $\text{EuCl}_3$                                      | trace amount( $10^{-8}$ $10^{-9}$ ) |
| Nd                | $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.0434                              |
| Ce                | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.033                               |
| Eu                | $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.0019                              |
| La                | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.0147                              |
| Y                 | $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 0.0084                              |

모든 추출실험은 16ml vial에서 수행하였으며, 상비 실험을 제외하고는 같은 부피의 모의용액과 추출제를 넣고,  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 vortex mixer의 최고 속도로 5분 동안 혼합한 후 완전히 상분리가 되도록 24시간 방치 한 다음 수용상과 유기상에서 각각 일정량의 시료를 채취하여 방사성 동위원소인  $^{241}\text{Am}$  및  $^{152}\text{Eu}$ 은 MCA ( Multichannel Analyzer : Oxford Instruments Inc. )로 분석하였고, 기타 원소들은 I. C. P ( Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : Jobin Yvon model JY 38 plus)로 분석하였다.

### 4. 결과 및 토의

### (1) HDNNS 농도의 영향

Fig. 1은 Table 1과 같은 원소 농도에서 HDNNS 농도 변화에 따른 Am의 추출율 변화를 도시한 그림으로 Am의 추출율은 HDNNS 농도가 증가함에 따라 모든 성분계에서 증가하였고, 1성분계, 4성분계, 6성분계와 같이 모의용액 내의 금속이온 농도가 증가하면은 감소하였다. 이는 식(2)과 같이 HDNNS가 첨가되면은 Am의 추출력이 증가하기 때문에 HDNNS농도가 증가함에 따라 Am의 추출율이 증가하는 것이고, 다성분계에서의 Am의 추출율이 1성분계보다 낮은 것은 Am의 추출에 사용되어야 할 추출제의 일부가 공존하는 다른 원소들의 추출에 사용되었기 때문이며, Am의 추출율이 1성분계보다 4성분계 및 6성분계에서 상당히 낮고, 4성분계 및 6성분계에서의 추출율 차이가 작은 것은 Fig. 2와 같이 수용 상에 존재하는 금속이온 농도가 증가함에 따라 Am의 추출율이 감소하고, 금속이온 농도가 낮은 영역에서의 추출율 변화가 금속이온 농도가 높은 영역에서의 추출율 변화보다 크기 때문에 나타난 현상으로 사료된다. Fig. 3은 HDNNS 농도 변화에 따른 Am과 함께 공존하는 Eu, Nd, Ce, La 및 Y의 추출율을 도시한 그림으로 HDNNS 농도가 0M에서는 모든 원소들이 거의 추출되지 않으나 HDNNS 농도가 0.025M에서 0.2M으로 증가함에 따라 Am의 추출율은 약 30%에서 약 58%로 증가하고, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율도 대략 2~4%에서 17~27%로 증가하였다. 이는 단일 성분계에서와 마찬가지로 HDNNS 농도가 낮으면 낮을수록 Am과 란탄족 원소들과의 상호 분리는 잘 되나 너무 낮은 HDNNS 농도에서는 Am의 추출율도 같이 낮아지므로 약 0.05M의 HDNNS 농도가 좋을 것으로 사료된다. 그리고 란탄족 원소들인 Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율이 Eu를 제외하면은 금속이온의 농도가 높은 원소일수록 추출이 잘 일어남을 알 수 있는데, 이는 금속이온이 많을수록 추출제와 접촉할 기회가 많아지는 것과 TPTZ에 대한 금속이온의 형성상수 즉, 친화도의 영향으로 사료된다.

### (2) TPTZ 농도의 영향

Fig. 4는 TPTZ 농도 변화에 따른 Am의 추출율 변화를 각각의 성분계에 대해 도시한 그림으로 TPTZ 농도가 증가함에 따라 1성분계에서는 Am의 추출율이 약간 감소하였으나 4성분계 및 6성분계에서는 TPTZ 농도가 증가함에 따라 역

으로 Am의 추출율이 약간 증가하는 경향을 보였다. 그리고 주어진 TPTZ 농도에  
 서의 Am의 추출율은 1성분계, 4성분계, 6성분계 순으로 감소하였고 1성분계, 4성  
 분계 및 6성분계에서의 Am 추출율 차이는 다 성분계 상호의 추출율 차이보다 1  
 성분계와 다성분계의 추출율 차이가 훨씬 크게 나타났다. 이와 같이 1성분계와 다  
 성분계의 경향이 정반대인 것은 수용액 내의 금속이온 농도와 추출제 농도와의  
 상관관계에 의해 나타난 현상으로 사료된다. 즉, 수용액 내의 금속이온 농도보다  
 추출제 농도가 많은 상태에서 추출제가 증가하면 증가할 수록 과잉의 TPTZ들이  
 금속이온들의 추출을 방해하게 되어 1성분계에서의 Am 추출율은 오히려 감소하  
 게 되나, 수용액 내의 금속이온 농도 보다 추출제 농도가 적은 4성분계 및 6성분  
 계에서는 TPTZ이 부족한 상태에서 TPTZ이 증가하는 것이므로 Am의 추출율은  
 증가하게 될 것이나 HDNNS의 농도가 0.05M으로 일정하기 때문에 유기상에서의  
 이동에 제약을 받게되어 상승률이 낮게 나타난 것으로 생각된다. Fig. 5는 TPTZ  
 농도 변화에 따른 Am, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율을 도시한 그림으로 TPTZ  
 농도가 증가함에 따라 모든 원소들의 추출율은 약간 증가하는 경향을 보이고, 악  
 틴족 원소인 Am의 추출율 증가가 란탄족 원소들인 Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출  
 율 증가보다 약간 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 앞에서 설명한 바와 같이 질  
 소 주개 추출제인 TPTZ이 란탄족 원소보다는 악틴족 원소에 더 친화성이 있고,  
 추출제 농도보다 수용상의 총 금속이온 농도가 높기 때문에 TPTZ 농도가 증가함  
 에 따라 모든 원소들의 추출율은 증가하는 경향을 보인 것으로 사료된다.

### (3) $\text{HNO}_3$ 농도의 영향

Fig. 6은 각각의 성분계에 대한 모의용액의 질산농도 변화에 따른 Am 추출  
 율 변화를 도시한 그림으로 질산농도가 증가함에 따라 모든 성분계에서의 Am 추  
 출율은 급격히 감소하였다. 그리고 Am의 추출율은 모의용액 내에 존재하는 금속  
 이온 농도가 증가함에 따라 감소하여 1성분계보다는 4성분계 및 6성분계에서 훨  
 씩 작았다. Fig. 7은 모의용액의 질산농도 변화에 따른 Am, Nd, Ce, Eu, La 및 Y  
 의 추출율 변화를 도시한 그림으로 질산농도가 0M에서 0.5M으로 증가함에 따라  
 Am의 추출율은 급격히 감소하였으나 란탄족 원소들인 Nd, Ce, Eu, La 및 Y의  
 추출율은 Am과 경향은 같으나 감소 폭은 상당히 작았다. 즉, Am의 추출율은 약  
 52%에서 약 8%로 급격히 감소하였으나, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율은 약

9 12%에서 약 3 5%로 감소하였다. 그 결과 동반 가능한 미량의 불순물들의 침전이 일어나지 않고, 상분리가 약 10이상으로 가장 좋은 약 0.125M의 질산 농도가 좋은 것으로 나타났다. 그리고 란탄족 원소들의 추출율 변화가 Am에 비해 적게 나타난 것은 란탄족 원소들의 농도가 Am에 비해 월등히 높고 추출율이 낮기 때문에 나타난 현상으로 생각된다.

#### (4) 상비의 영향

Fig. 8은 각각의 성분계에서 상비 변화에 따른 Am 추출율 변화를 도시한 그림으로 상비가 증가함에 따라 Am 추출율은 모든 성분계에서 급격히 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 상비가 증가함에 따라 유기상의 부피 즉, 추출제의 양이 많아지므로 당연히 Am의 추출율은 증가하게 된다. Fig. 9는 상비 변화에 따른 Am, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율을 도시한 그림으로 상비가 0.5에서 3.0으로 증가함에 따라 Am, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율은 증가하는 경향을 보였다. 그리고 란탄족 원소들의 추출율은 Nd, Ce, Eu, La, Y 순으로 작았으며, Eu를 제외하면은 금속이온의 농도가 높을 수록 추출율이 높게 나타났는데 이는 앞에서 설명한 바와 같이 란탄족 원소들의 특성과 수용액의 금속이온 농도의 영향으로 사료된다. 그리고 상비가 증가함에 따라 란탄족 원소들의 추출율 차이가 증가한 것은 상비가 증가하여도 수용상의 부피와 금속이온 농도는 일정하게 유지되지만 추출제 부피는 증가하게 되어 증가된 추출제 부피만큼 추출율이 누적되어 나타난 현상으로 판단된다.

### 5. 결 론

추출제로 TPTZ-HDNNs 혼합물, 희석제로  $\text{CCl}_4$ 를 사용하여 회분식 계에서 Am과 란탄족 원소들인 Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출 특성을 조사하여 얻은 결과는 다음과 같다. Am의 분리조건은 란탄족 원소들의 종류 및 농도에 무관하게 질산 농도는 대략 0.125M, HDNNs 농도 및 TPTZ 농도는 각각 약 0.05M과 약 0.032M에서 조업하는 것이 좋았고 이 조건에서 Am과 란탄족 원소들과의 분리계수는 약 10 이상을 얻을 수 있었다. Am의 추출율은 모든 성분계에서 HDNNs 농도가 증가함에 따라 증가하고, 1성분계, 4성분계, 6성분계로 수용상의 공존원소 농도가 증가함에

따라 감소하였다. TPTZ 농도가 수용상의 금속이온 농도보다 높은 1성분계에서는 TPTZ 농도가 증가함에 따라 Am의 추출율은 감소하나 TPTZ 농도가 수용상의 금속이온 농도보다 낮은 4성분계 및 6성분계에서는 TPTZ 농도가 증가함에 따라 Am의 추출율은 약간 증가하였다. 그리고 Am의 추출율은 모든 성분계에서 HNO<sub>3</sub> 농도가 증가함에 따라 감소하나, 상비가 증가하면은 증가하였다. 그리고 란탄족 원소들의 추출 거동은 유사하였다.

## 감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. J. Rais and S. Tachimori, "Extraction separation of tervalent americium and lanthanides in the presence of some soft and hard donors and dicarbollide", Separation and Technology, 29(10), pp1347- 1365(1994). CEA-CONF-7706 (1984).
2. C. Musikas, CEA-CONF-7706(1984).
3. P. R. Danesi, R. Chiarizia and G. Scibona, J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 3926(1973)
4. P. Vitorge, CEA-R-5270(1984)
5. C. Musikas, N. Condamines and C. Cuillerdier, CEA-CONF-10385(1990)
6. J. Rydberg, C. Musikas and G. R. Choppin, "Principles and Practices of Solvent Extraction", Marcel Dekker, Inc., New York(1992)
7. C. Cuillerdier, CEA-R-5140(1980)
8. X. Vitart, C. Musikas, J. Y. Pasquiou, and P. Hoel, CEA-CONF-8192(1985).



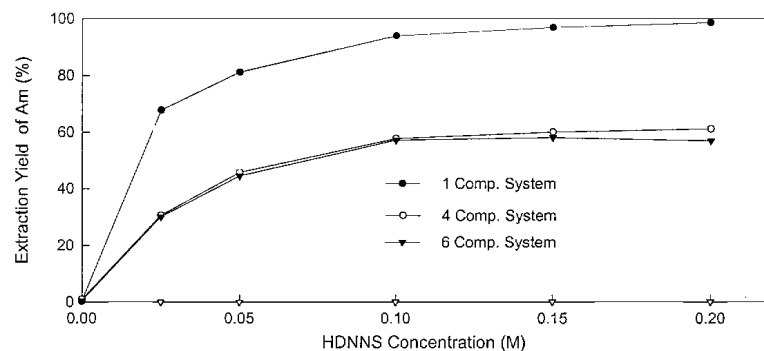


Fig. 1. Effect of HDNNS Concentration on the Am Extraction Yield for various Component Systems at [TPTZ]=0.032M and [HNO<sub>3</sub>]=0.125M.

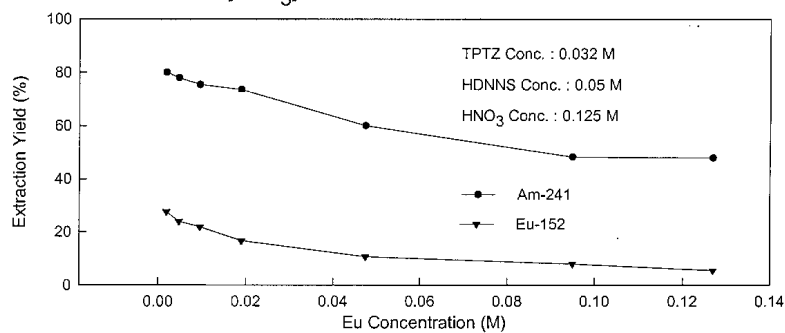


Fig. 2. Extraction Yields of Am-241 and Eu-152 with Eu Concentration in the Aqueous Phase.

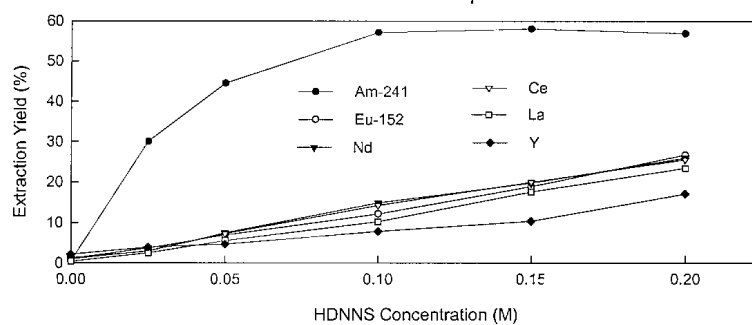


Fig. 3. Extraction Yields of Am, Eu, Nd, Ce, La and Y with the HDNNS Concentration for Multicomponents System at [TPTZ]=0.032M and [HNO<sub>3</sub>]=0.125M.

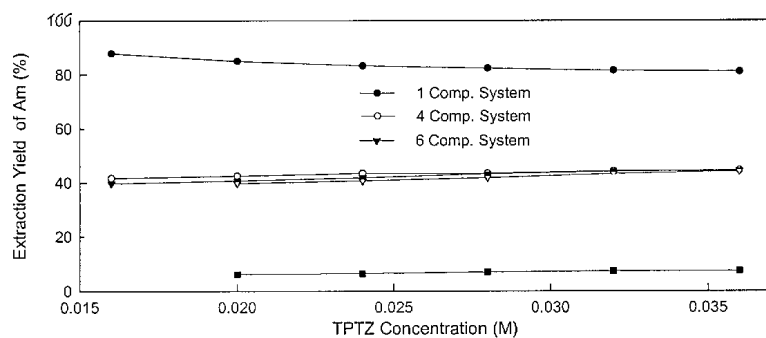


Fig. 4. Effect of TPTZ Concentration on the Am Extraction Yield for various Component Systems at [HDNNS]=0.05M and [HNO<sub>3</sub>]=0.125M.

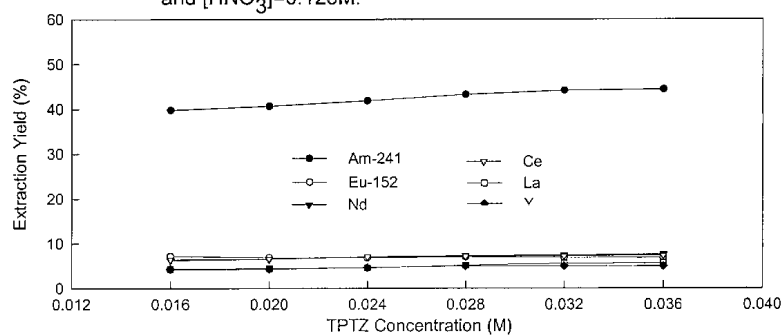


Fig. 5. Extraction Yields of Am, Eu, Nd, Ce, La and Y with the TPTZ Concentration for Multicomponents System at [HDNNS]=0.05M and [HNO<sub>3</sub>]=0.125M.

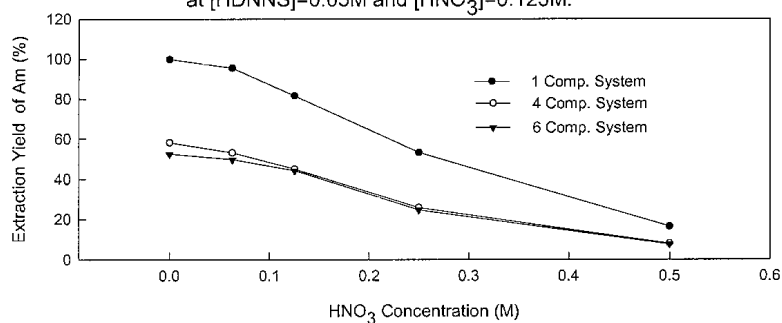


Fig. 6. Effect of HNO<sub>3</sub> Concentration on the Am Extraction Yield for various Component Systems at [TPTZ]=0.032M and [HDNNS]=0.05M.

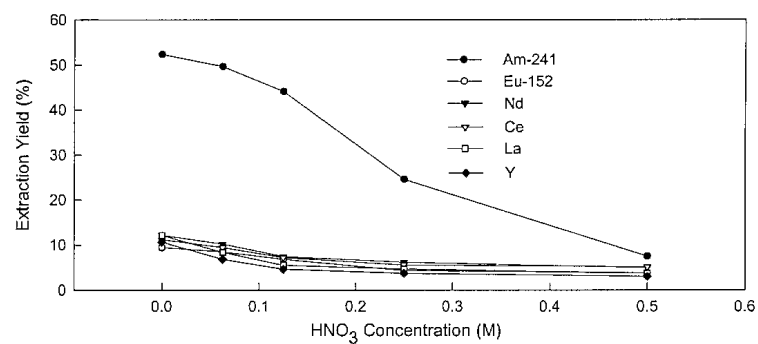


Fig. 7. Extraction Yields of Am, Eu, Nd, Ce, La and Y with the Nitric Acid Concentration for Multicomponents System at [TPTZ]=0.032M and [HDNNS]=0.05M.

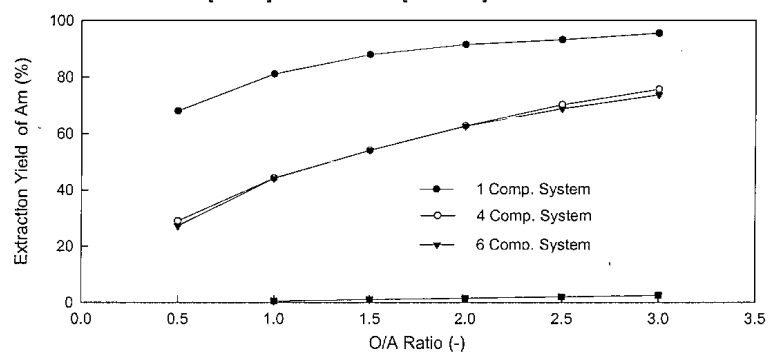


Fig. 8. Effect of O/A Ratio on the Am Extraction Yield for various Component Systems at [TPTZ]=0.032M, [HDNNS]=0.05M and [HNO<sub>3</sub>]=0.125M.

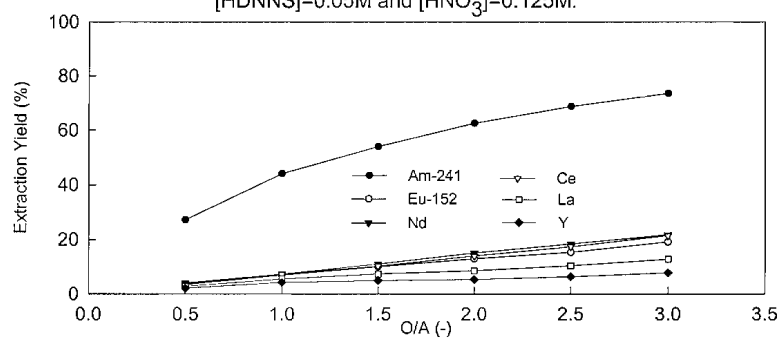


Fig. 9. Extraction Yields of Am, Eu, Nd, Ce, La and Y with the O/A Ratio for Multicomponents System at [TPTZ]=0.032M, [HDNNS]=0.05M and [HNO<sub>3</sub>]=0.125M.