

Am 추출에 미치는 란탄족 원소 영향 Effect of Lanthanides on the Am Extraction

권선길, 신현규, 김도양, 이일희, 유재형

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

TPTZ(2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine)과 HDNNS (dinonylnaphthalenesulfonic acid) 혼합 추출제로 Am을 추출할 때 란탄족 원소의 영향을 조사하였다. 란탄족 원소의 농도가 낮으면 Am의 추출에 미치는 란탄족 원소의 영향은 없으나, 란탄족 원소의 농도가 0.0019 M에서 0.127 M에서는 란탄족 원소의 농도가 증가함에 따라 Am의 추출율은 감소하였다. 그리고 란탄족 원소들의 추출 경향은 Am과 같았고, 0.032M TPTZ, 0.05M HDNNS 및 0.125M HNO₃의 추출 조건에서 란탄족 원소들에 대한 Am의 분리 계수는 10 이상으로 양호한 결과를 보여주었다.

Abstract

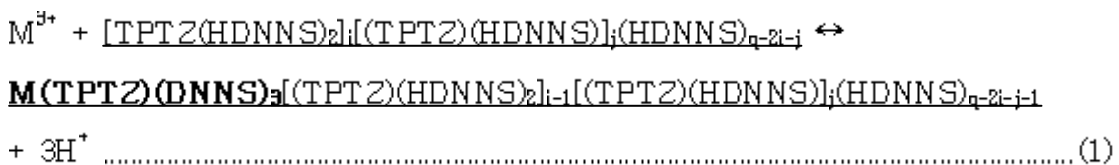
Effect of lanthanides on the Am extraction using as extractant the mixture 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine(TPTZ) and dinonylnaphthalenesulfonic acid (HDNNS) in carbon tetrachloride were investigated. The extraction of Am was not affected by the lanthanide having trace amount. By increasing the lanthanides concentrations from 0.0019 M to 0.127 M, the extraction yield of Am was decreased. The extraction yield trend for lanthanides were similar to that for Am. Use of 0.125 M nitric acid medium, 0.05 M HDNNS, 0.032 M TPTZ yielded a good separation efficiency. With the above experimental conditions, the separation factors of Am and lanthanides were found to be above 10.

1. 서 론

Soft *N* donor 형태인 TPTZ은 1964년 Musikas에 의해 연구되기 시작하여 TPTZ과 3가 금속 이온들과의 형성상수, 용해도 등의 기초 실험 자료가 제시되었다[1]. 그리고 국내에서의 pyridine계 추출제에 의한 악티나이드 그룹과 란타나이드 그룹의 분리는 1997년 한국원자력연구소에서 처음으로 시도되었다. 정제된 HDNNS와 TPTZ를 이용하여 Am, Eu 및 Nd에 대한 추출 특성을 분석하였고, TPTZ과 같은 pyridine계 추출제로 상품화되어 있지 않는 Picolinamide(C₈H₁₇)를 자체적으로 합성하는데 성공하여 추출제 제조에 대한 기반을 확립하였으며 Am, Eu 및 Nd에 대한 TPTZ과 Picolinamide(C₈H₁₇)의 추출성능을 비교하여 TPTZ을 선정하였다. 그래서 본 연구에서는 TPTZ을 이용하여 Am 추출에 미치는 공존원소 (Nd, Eu, Ce, La 및 Y)의 영향을 HDNNS 농도, TPTZ 농도, 질산 농도 및 상비(유기상과 수용상의 부피 비)를 변화시키면서 조사하였다.

2. 이 론

TPTZ은 pyridine이 함유되어 있는 질소 주개 추출제로 란타나이드 그룹보다는 악티나이드 그룹에 더 선택성이 있으며, 금속이온(M)과는 metal-TPTZ³⁺형태의 착화합물을 형성한다. 이 착화합물을 중화시키기 위해 HDNNS를 첨가하면 TPTZ과는 (HDNNS)_m(TPTZ)_n을 형성하고, 금속이온과는 식(1)과 같이 반응하여 유기상으로의 이동이 일어나 악티나이드 그룹과 란타나이드 그룹이 분리된다.



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

3. 실험

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 어느 정도의 중성의 불순물들이 함유되어 있다. 그래서 본 실험에서는 Alfa사 제품으로 헵탄에 녹아있는 50% HDNNS를 구입하여 Danesi [2]등이 제시한 방법으로 정제한 후 IR spectrum 및 NMR spectrum으로 순도를 확인하여 사용하였다.

3.2 실험 방법 및 분석

TPTZ를 추출제, CCl₄를 희석제 그리고 HDNNS(HO₃SC₁₀H₅(C₉H₁₉)₂)를 첨가제로 사용하였다. MA와 RE의 원소로는 Am과 Eu, Nd, Ce, La, Y를 사용하였고, 이들의 농도는 표1과 같다.

Table 1. Chemical Compositions of the Simulated Liquid Waste.

Element	Compound	Concentration(M)
²⁴¹ Am	AmCl ₃	trace amount(10 ⁻⁹ ~10 ⁻⁸)
¹⁵² Eu	EuCl ₃	trace amount(10 ⁻⁹ ~10 ⁻⁸)
Nd	Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.0434
Ce	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.033
La	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.0147
Y	Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.0084
Eu	Eu(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	0.0019

그리고 용액제조 시 사용한 시약은 특급 시약으로 정제과정 없이 직접 사용하였고 Am 추출에 미치는 란탄족 원소의 영향과 Eu의 농도를 변화시키면서 Am의 추출을 변화를 조사하였다. 방사성 동위원소인 ²⁴¹Am 및 ¹⁵²Eu 분석은 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

4.1. Am 추출에 미치는 낮은 농도의 Eu-152 영향

Fig. 1과 2는 HDNNS와 TPTZ 농도 변화에 따라 미량의 Eu이 Am 추출에 미치는 영향을 도시한 그림으로 HDNNS의 농도가 증가함에 따라 Eu에 무관하게 Am의 추출율은 급격히 증가하나 주어진 HDNNS 농도에 대해서는 TPTZ 농도가 증가함에 따라 Am의 추출율이 약간 감소하는 경향을 보여 주었다. 즉, 폐액내에 함유되어 있는 금속이온 농도에 비해 TPTZ 농도가 높을 때는 HDNNS/TPTZ의 비가 증가하면은 금속이온들의 추출율이 증가하고, 같은 HDNNS/TPTZ의 비에서는 HDNNS와 TPTZ의 농도가 높은 경우가 금속이온의 추출율이 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 HDNNS가 친유성 물질로 HDNNS가 없으면 금속이온이 유기상으로 이동할 수가 없기 때문에 HDNNS 농도가 증가함에 따라 금속이온의 추출율은 증가하는 경향을 보였고, 같은 HDNNS와 TPTZ의 비에서는 추출제가 많을 수록 추출력이 커지기 때문에 나타난 현상으로 생각된다. 그리고 Am 추출에 Eu의 영향이 없게 나타난 것은 추출제 농도에 비해 Eu 농도가 너무 낮아 Am의 추출에 영향을 주지 않은 것으로 생각된다. Fig. 3은 TPTZ과 HDNNS변화에 따른 Am과 Eu의 분리계수의 변화를 도시한 그림으로 Eu이 미량으로 존재하면은 앞서서와 같이 Eu이 분리계수에 영향을 주지 않으며, TPTZ 농도가 높고 HDNNS의 농도가 낮을수록 Am과 Eu의 분리계수는 증가하나 10이상의 분리계수를 얻기 위해서는 HDNNS가 0.05 M 이하이고, TPTZ이 0.032 M 이상이어야 함을 보여 준다. 이는 HDNNS 농도가 높거나 TPTZ 농도가 낮으면 상대적으로 HDNNS/TPTZ의 비가 증가하여 Am과 Eu의 추출이 다같이 잘 일어나 분리 계수가 나빠지기 때문에 나타난 현상으로 사료된다.

4.2 Am 추출에 미치는 높은 농도의 란탄족 원소 영향

4.2.1. TPTZ 농도 영향

Fig. 4는 TPTZ 농도 변화에 따른 Am과 함께 공존하는 Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율을 도시한 그림으로 TPTZ 농도가 증가함에 따라 악틴족 원소인 Am의 추출율은 약간 증가하는 경향을 보이고, 란탄족 원소들인 Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율은 Am보다 작은 변화를 보였다. 이와 같은 현상은 앞서서와 달리 TPTZ 농도가 전체 금속이온 농도에 비해 적어 금속이온을 추출할 TPTZ이 부족한 상태에서 TPTZ 농도가 증가하면은 금속이온과 TPTZ의 결합이 용이하게 되

어 금속이온의 추출율이 증가하게되나 HDNNS의 농도가 0.05 M로 일정하기 때문에 TPTZ 농도가 계속 증가하여도 금속이온의 유기상으로의 이동에 제약을 받아 추출율의 증가가 둔화된 것으로 생각된다. 그리고 단일성분 계에 비해 Am의 추출율이 낮은 것은 Am에 비해 란탄족 원소가 과량으로 존재하기 때문에 Am 추출에 사용되어야 할 추출제의 일부가 란탄족 원소들을 추출하는데 사용되어 일어난 현상으로 사료된다.

4.2.2 HDNNS 농도 영향

Fig. 5는 HDNNS 농도 변화에 따른 함께 공존하는 Am, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율을 도시한 그림으로 HDNNS가 0 M에서는 모든 원소들이 거의 추출되지 않으나 HDNNS 농도가 0.025 M에서 0.2 M로 증가함에 따라 Am의 추출율은 약 30%에서 57%로 증가하고, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율도 대략 2 ~ 4%에서 17 ~ 28%로 증가하였다. 이는 단일 성분 계에서와 마찬가지로 HDNNS 농도가 낮으면 낮을수록 Am과 란탄족 원소들과의 상호 분리가 잘 되나 너무 낮은 HDNNS 농도에서는 Am-241의 추출율도 같이 낮아지므로 분리계수가 가장 큰 약 0.05M의 HDNNS의 농도가 좋을 수 있었다. 이와 같은 현상은 HDNNS 농도가 증가함에 따라 $(HDNNS)_m(TPTZ)_n$ 의 m/n 비가 약 0.78에서 6.25로 증가하는 데 이 비가 증가함에 따라 금속 이온의 추출율이 증가한다고 알려져 있는 것과 일치하였다.

4.2.3 질산농도 영향

Fig. 6은 모의 폐액의 질산농도 변화에 따른 Am, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율을 도시한 그림으로 질산농도가 0 M에서 0.5 M로 증가함에 따라 Am의 추출율은 급격히 감소하였으나 란탄족 원소인 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 5 ~ 12%에서 약 2 ~ 7%로 감소하였다. 그 결과 질산농도가 낮을 수록 Am과 란탄족 원소들의 분리가 잘 되나 질산 농도가 너무 낮으면 동반 가능한 미량의 불순물들의 침전이 일어나기가 쉬워 대략 0.125M의 질산 농도가 좋은 것으로 사료된다. 이와

같은 현상은 질산 농도가 증가함에 따라 Am, Nd, Ce, Eu, La 및 Y이 식(1)에 의해 금속 이온 상태로 존재함을 예측할 수 있으며, 란탄족 원소들의 농도가 높고 추출율이 낮아 란탄족의 추출율 변화가 Am에 비해 작게 나타난 것으로 생각된다.

4.2.4 상비 영향

Fig. 7은 상비 변화에 따른 Am, Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율을 도시한 그림으로 상비가 0.5에서 1으로 증가함에 따라 Am의 추출율은 증가하는 경향을 보였으나, 1 이상의 상비에서는 Am의 추출율 변화가 미미하였다. 그리고 란탄족 원소인 Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 추출율은 상비가 증가함에 따라 추출율이 증가하여 Am보다 증가폭이 상대적으로 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 피리딘계 추출제가 란탄족 보다는 악틴족 원소에 대한 선택성이 있어 Am이 우선적으로 추출제 혼합물과 반응하고, Am 농도에 비해 추출제 농도가 상대적으로 높아 상비가 증가하여도 Am에 미치는 영향이 작기 때문에 나타난 현상으로 생각된다. 그러나 란탄족 원소들은 상비가 증가함에 따라 추출제가 증가하게 되고, 증가된 추출제들이 란탄족 원소들의 추출에 사용되기 때문에 추출율이 상비에 따라 증가하는 경향을 보인 것으로 판단된다.

4.2.5 란탄족 원소의 농도 영향

Fig 8은 란탄족 원소의 대표로 Eu을 선정하여 Eu 농도 변화에 따른 Am과 Eu의 추출율 변화를 도시한 그림으로 Eu농도가 0.0019 M에서 0.095 M으로 증가함에 따라 Am의 추출율은 약 80%에서 약 48%로 감소하다가 Eu 농도가 0.095 M 이상에서는 Am의 추출율 변화는 거의 없었다. 그리고 Eu의 추출율도 Am과 마찬가지로 Eu이 0.0019 M에서 0.127 M으로 증가함에 따라 대략 28%에서 약 6%로 감소하였다. 즉, Am과 Eu의 추출율이 수용액에 함유되어 있는 원소들의 종류보다는 금속이온의 총 농도에 더 많이 영향을 받고 있음을 예측할 수 있게 하였다. 이는 Am 보다 훨씬 많이 존재하는 란탄족 원소들의 영향으로 Am 추출에 이용되어야 할 추출제 일부가 란탄족 원소들의 추출에 사용되어 Am의 추출율이 감소하고, 0.032 M TPTZ과 0.05M HDNNS로 한정되어 있는 추출제로 인해 추출될 수 있는 란탄족의 양은 일정한데 비해 란탄족의 농도는 계속 증가하기 때

문에 란탄족의 추출율은 감소하게 되어 나타난 현상으로 생각된다.

5. 결 론

추출제로 TPTZ-HDNNS 혼합물을 선정하여 Am의 추출에 미치는 Nd, Ce, Eu, La 및 Y의 영향을 조사하여 얻은 결과는 다음과 같다. 단일 성분 계와 같이 질산 농도는 대략 0.125M, HDNNS 농도 및 TPTZ 농도는 각각 약 0.05M과 약 0.032M에서 조업하는 것이 좋았고 이 조건에서 분리계수는 10 이상을 얻을 수 있었다. 그리고 Am의 추출율은 란탄족 원소가 미량으로 존재하면은 란탄족 원소의 영향을 받지 않으나 란탄족 원소의 농도가 증가함에 따라 란탄족 원소의 영향을 받아 Am의 추출율은 감소하였다. 그러나 이는 란탄족 원소들의 영향보다는 공존하는 란탄족 금속이온들의 농도에 영향을 받는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C. Musikas, CEA-CONF-7706(1984).
2. P. R. Danesi, R. Chiarizia and G. Scibona, J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 3926(1973)
3. C. Musikas, N. Condamines and C. Cuillerdier, CEA-CONF-10385(1990)
4. J. Rydberg, C. Musikas and G. R. Choppin, "Principles and Practices of Solvent Extraction", Marcel Dekker, Inc., New York(1992)
5. C. Cuillerdier, CEA-R-5140(1980)
6. X. Vitart, C. Musikas, J. Y. Pasquiou, and P. Hoel, CEA-CONF-8192(1985).