

'98 추계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

## Nd, Eu-152와 Am-241 분리에 미치는 HDNNS 정제의 영향

### Effect of HDNNS Purification on Separation of Nd, Eu-152 and Am-241

권선길, 정동용, 이규일, 이일희, 유재형

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

김종승

건양대학교  
충남 논산시 내동 산 30

#### 요 약

TPTZ(2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine) - HDNNS(dinonylnaphthalenesulfonic acid) 추출제를 이용하여 Nd, Eu-152와 Am-241 분리 실험을 수행하였고, HDNNS 정제의 영향을 조사하였다. 그 결과 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율은 질산 농도, TPTZ 농도와 HDNNS 농도 및 정제에 영향을 받아 TPTZ 농도는 약 0.032M이 좋았으며, 질산 농도와 HDNNS 농도는 각각 0.125M과 0.05M 정도가 적당하였다. 그리고 HDNNS를 정제하여 사용하면 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율은 약간 감소하나 상분리 시간이 많이 단축됨을 알 수 있었다.

#### Abstract

Effect of dinonylnaphthalenesulfonic acid(HDNNS) purification and separation of Nd, Eu-152 and Am-241 using as extractant the mixture 2, 4, 6 - tri (2 - pyridyl) - 1, 3, 5 - triazine(TPTZ) and HDNNS in carbon tetrachloride were investigated. The extraction yields of Nd, Eu-152 and Am-241 depended on

the HDNNS concentration and purification, the TPTZ concentration and the acidity. A favorable TPTZ concentration was found to be about 0.032M. The appropriate nitric acid concentration and HDNNS concentration were confirmed to be about 0.125M and 0.05M, respectively. The extraction yields of Nd, Eu-152 and Am-241 were decreased slightly and the phase separation time was short drastically by using purified HDNNS.

## 1. 서 론

3가인 악티나이드 그룹과 란타나이드 그룹을 분리하기 위한 연구가 많이 수행되고 있으나[1, 2] 아직까지 공업적으로 이용할 만한 성과를 거두지 못하고 있다. 그래서 본 연구에서는 미량이지만 동반 가능한 금속이온들의 가수분해에 의한 침전이 방지되는 질산농도에서 사용이 가능하고, 완전 연소됨으로써 폐기물 발생이 억제되는 추출제로 TPTZ과 HDNNS의 혼합물을 선정하여 Nd, Eu-152와 Am-241 분리 실험과 HDNNS 정제가 추출율에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 이 론

TPTZ은 pyridine이 함유되어 있는 질소 주개 추출제로 란타나이드 그룹보다는 악티나이드 그룹에 더 선택성이 있으며, 금속이온(M)과는  $\text{metal-TPTZ}^{3+}$  형태의 착화합물을 형성한다. 이 착화합물을 중화시키기 위해 HDNNS를 첨가하면 TPTZ과는  $(\text{HDNNS})_m(\text{TPTZ})_n$ 을 형성하고, 금속이온과는  $[\text{M}(\text{DNNS})_3\text{TPTZ}]_n$ 을 형성하여 유기상으로의 이동이 일어나 악티나이드 그룹과 란타나이드 그룹이 분리된다.

## 3. 실 험

TPTZ과 HDNNS의 혼합물이 추출제, 사염화탄소를 희석제로 사용하여 tracer 수준의 Am-241, Eu-152와 0.0434M Nd가 단일 성분으로 함유되어 있는 방사성 모의 폐액으로부터 Nd, Eu-152와 Am-241을 분리하는 실험 및 헵탄에 용해되어 있는 50% HDNNS 용액을 구입한 상태로 사용하는 것과 정제하여 사용하였을 때의 추출율과 상분리 시간을 비교하는 실험을 수행하였다. 이 때 방사성 동위원소인 Am-241 및 Eu-152 분석은 액체 섬광계수기 ( liquid scintillation analyzer :

Packard 모델 2500TR/AB )로 분석하였고, Nd는 I. C. P ( inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy : Jobin Yvon model JY 38 plus)로 분석하였다.

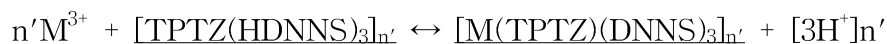
#### 4. HDNNS 정제

일반적으로 HDNNS은 n-heptane이나 다른 지방족 희석제에 용해되어 있는 형태로 얻어지는 데 여기에는 dinonylnaphthalene의 술폰화의 부산물인 다양한 이성체들에 기인하여 어느 정도의 중성의 불순물들이 함유되어 있다고 알려져 있다. 그 결과 순수한 형태의 HDNNS는 구입할 수 없어 본 실험에서는 Alfa사 제품으로 헵탄에 녹아있는 50% HDNNS를 구입하여 Danesi 등[3]이 제시한 방법으로 정제하여 사용하였다. 정제된 HDNNS의 IR spectrum 및 NMR spectrum을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었는데 그림에서 보여주는 바와 같이 정제가 잘 되었음을 확인할 수 있었다.

#### 5. 결과 및 토의

##### 5.1. 질산 농도의 영향

FIG. 3은 모의 폐액의 질산농도 변화에 따른 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율을 도시한 그림으로 질산농도가 0.0625M에서 0.5M로 증가함에 따라 HDNNS의 정제여부에 관계없이 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율은 모두 감소하여 정제된 HDNNS를 사용한 경우 Am-241의 추출율은 약 93%에서 약 12%로 급격히 감소하였고, Eu-152와 Nd의 추출율은 각각 약 23%와 약 20%에서 약 2%와 약 5%로 감소하는 경향이나 Am-241보다 감소율은 작았다. 그 결과 질산농도가 낮을수록 Am-241과 Eu-152, Nd의 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 Nd, Eu-152와 Am-241이 다음 식에 의해 금속 이온 상태로 존재함을 예측할 수 있다.



여기서, 밑줄은 유기상, M은 3가 이온 금속을 나타낸다. 그리고 HDNNS를 정제

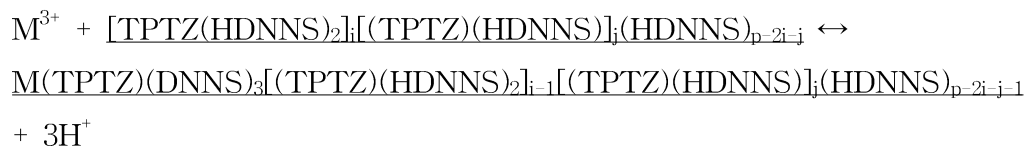
하지 않고 사용하면 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율이 약간 증가하였는데 이는 이성체로 존재하던 불순물에 의해 금속 이온의 일부가 추출되어 일어나는 현상으로 생각된다.

## 5.2. HDNNS 농도의 영향

Fig. 4는 HDNNS 농도 변화에 따른 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율을 도시한 그림으로 HDNNS 농도가 증가함에 따라 정제된 HDNNS를 사용한 경우 Am-241의 추출율은 약 61%에서 98%로 증가하고, Eu-152와 Nd의 추출율도 각각 약 5%와 약 6%에서 약 90%와 약 40%로 증가하였다. 그 결과 HDNNS 농도가 낮으면 낮을수록 Am-241과 Eu-152, Nd의 상호 분리가 잘 되나 너무 낮은 HDNNS 농도에서는 Am-241의 추출율도 같이 낮아지므로 Eu-152와 Nd의 추출율 변화가 적은 약 0.05M의 HDNNS의 농도가 적당함을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 HDNNS 농도가 증가함에 따라  $(\text{HDNNS})_m(\text{TPTZ})_n$ 의 m/n 비가 약 0.78에서 6.25로 증가하는 데 이 비가 증가함에 따라 금속 이온의 추출율이 증가한다고 알려져 있는 것과 일치하였다.

## 5.3. TPTZ 농도의 영향

Fig. 5는 TPTZ 농도 변화에 따른 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율을 도시한 그림으로 TPTZ 농도가 증가함에 따라 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율은 미미하나 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 HDNNS의 농도가 0.05M으로 일정하기 때문에 TPTZ 농도가 증가하여도 HDNNS 농도가 상대적으로 낮아  $[\text{M}(\text{DNNS})_3\text{TPTZ}]_n$ 의 생성량을 증가시키지 못하고 오히려 HDNNS/TPTZ의 비가 감소하여 다음 식에 의해  $[\text{M}(\text{DNNS})_3\text{TPTZ}]_n$ 의 생성에 부정적인 영향을 주어 일어난 결과로 생각된다.



## 5.4. 상분리 시간에 미치는 HDNNS 정제의 영향

Fig. 6에 나타난 바와 같이 정제하지 않은 HDNNS를 사용하면 HDNNS 농도가 약 0.05M까지는 HDNNS 농도가 증가함에 따라 상분리 시간은 급격히 증가하다가 그 이상에서는 급격히 감소하였다. 그러나 정제한 HDNNS를 사용하면 HDNNS 농도가 증가하여도 상분리 시간은 큰 변화가 없었으나 정제하지 않은 경우보다 0.05M HDNNS에서는 상분리 시간이 약 1/8로 줄어들었다. 이는 0.05M HDNNS에서  $(\text{HDNNS})_m(\text{TPTZ})_n$ 의  $m/n$  비가 약 1.6으로 존재하는 추출제 혼합물의 이용이 최대가 되고 정제함으로써 불순물이 제거되어 반응성이 향상되어 일어난 현상으로 생각된다. Fig. 7에서 보여 주는 바와 같이 질산 농도가 증가함에 따라 HDNNS를 정제하지 않고 사용한 경우는 상분리 시간이 급격히 감소하나 HDNNS를 정제하여 사용하면 상분리 시간이 짧고 변화가 거의 없었다. 이는 질산농도가 증가함에 따라 수소이온이 풍부하여 추출제 혼합물과의 평형이 급속히 이루어지기 때문인 것으로 사료되며 정제하지 않은 경우는 불순물로 존재하는 이성체에 의해 점도가 높아 상분리되는데 시간이 더 소요된 것으로 예측된다.

## 6. 결론

추출제로 TPTZ-HDNNS 혼합물을 선정하여 Nd, Eu-152와 Am-241을 분리하는 실험을 수행하여 얻은 결과는 다음과 같다. 질산 농도는 대략 0.125M, HDNNS 농도 및 TPTZ 농도는 각각 약 0.05M과 약 0.032M에서 조업하는 것이 좋았으며, HDNNS를 정제하여 사용하면 상분리 시간을 약 1/8로 줄일 수 있었다. 이와 같은 조건에서 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율은 각각 약 13.8%, 약 6.8%와 약 71.4% 이었고, HDNNS 농도가 증가함에 따라 추출율은 급격히 증가하였으나 질산 농도가 증가하면 추출율은 급격히 감소하였다.

## 감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. P. Vitorge, CEA-R-5270(1984)
2. C. Musikas, N. Condamines and C. Cuillerdier, CEA-CONF-10385(1990)

3. P. R. Danesi, R. Chiarizia and G. Scibona, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3926(1973)
4. J. Rydberg, C. Musikas and G. R. Choppin, "Principles and Practices of Solvent Extraction", Marcel Dekker, Inc., New York(1992)
5. C. Musikas, CEA-CONF-7706(1984)
6. C. Cuillerdier, CEA-R-5140(1980)

Fig. 1. Infrared Spectrum of Purified Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid.

Fig. 2. NMR Spectrum of Purified Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid.  
Tetramethylsilane Internal Standard ; Solvent CDCl<sub>3</sub> ;  
100 MHz Spectrum.

3. P. R. Danesi, R. Chiarizia and G. Scibona, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3926(1973)
4. J. Rydberg, C. Musikas and G. R. Choppin, "Principles and Practices of Solvent Extraction", Marcel Dekker, Inc., New York(1992)
5. C. Musikas, CEA-CONF-7706(1984)
6. C. Cuillerdier, CEA-R-5140(1980)

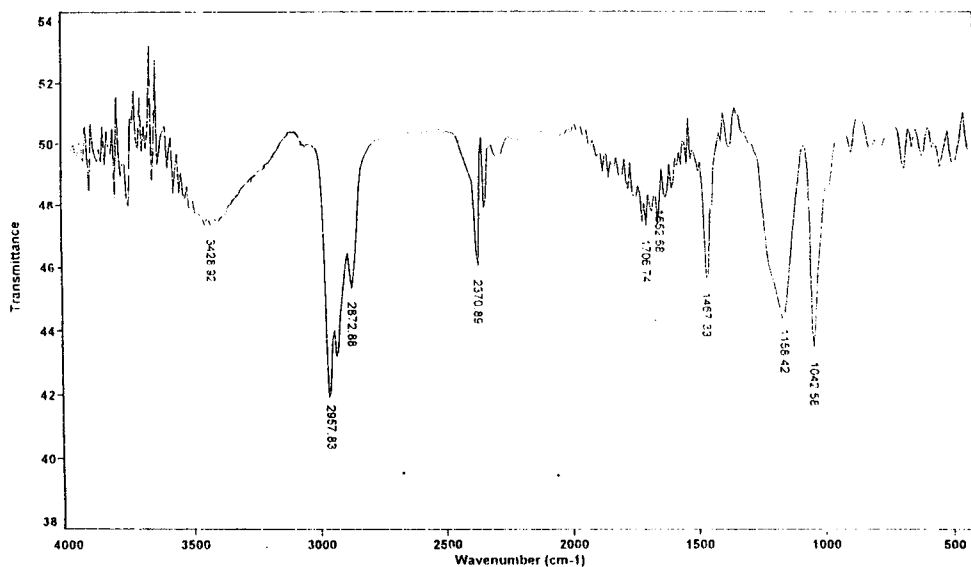


Fig. 1. Infrared Spectrum of Purified Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid.

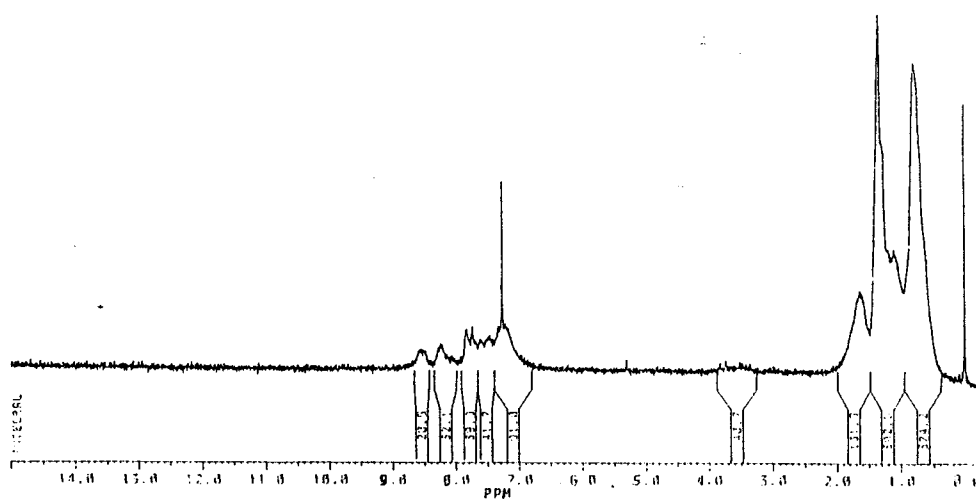


Fig. 2. NMR Spectrum of Purified Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid.  
Tetramethylsilane Internal Standard ; Solvent  $\text{CDCl}_3$  ;  
100 MHz Spectrum.

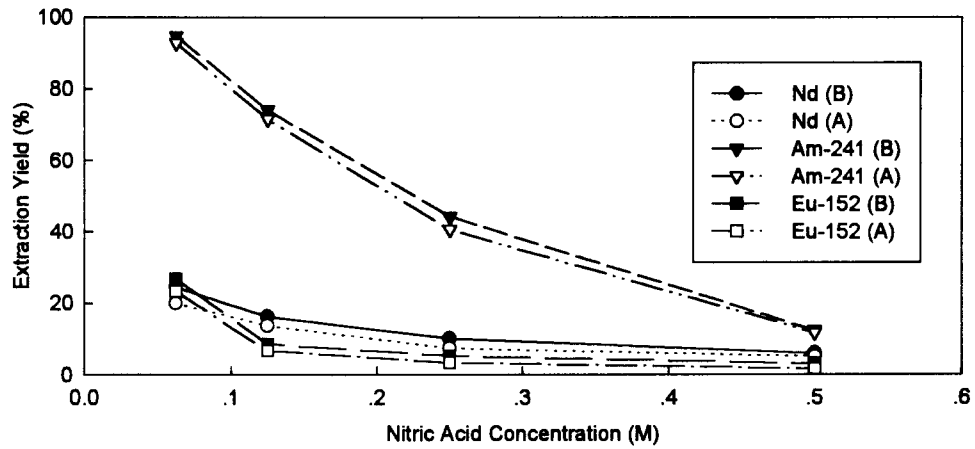


Fig. 3. Extraction Yields of Nd, Am and Eu as a Function of the Nitric Acid Concentration and the HDNNS Purification at  $[HDNNS]=0.05M$  and  $[TPTZ]=0.032M$ .

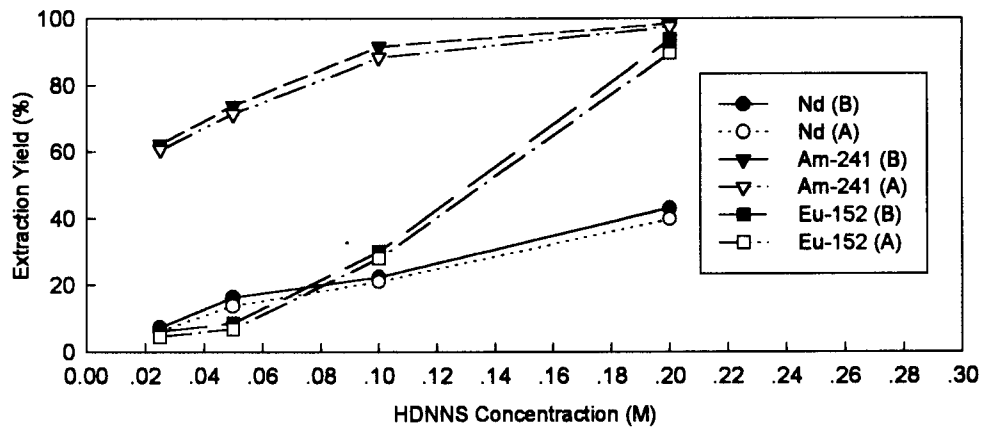


Fig. 4. Extraction Yields of Nd, Am and Eu as a Function of the HDNNS Concentration and the HDNNS Purification at  $[HNO_3]=0.125M$  and  $[TPTZ]=0.032M$ .

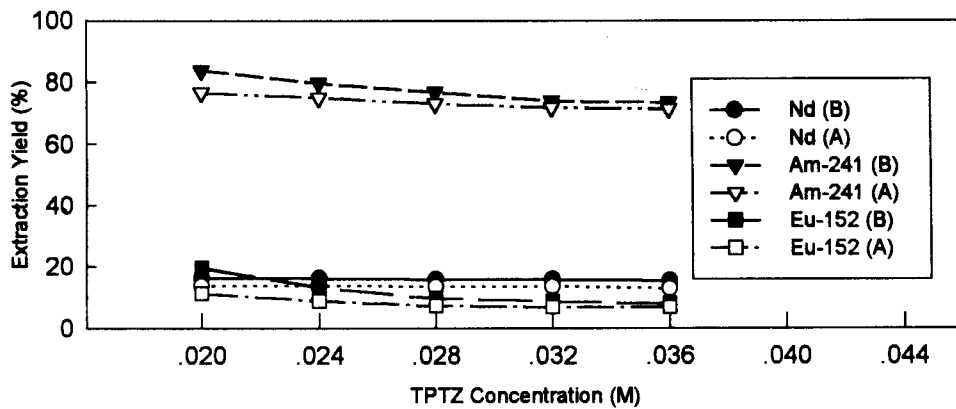


Fig. 5. Extraction Yields of Nd, Am and Eu with Changes of TPTZ Concentration and HDNNS Purification at  $[HNO_3]=0.125M$  and  $[HDNNS]=0.05M$ .



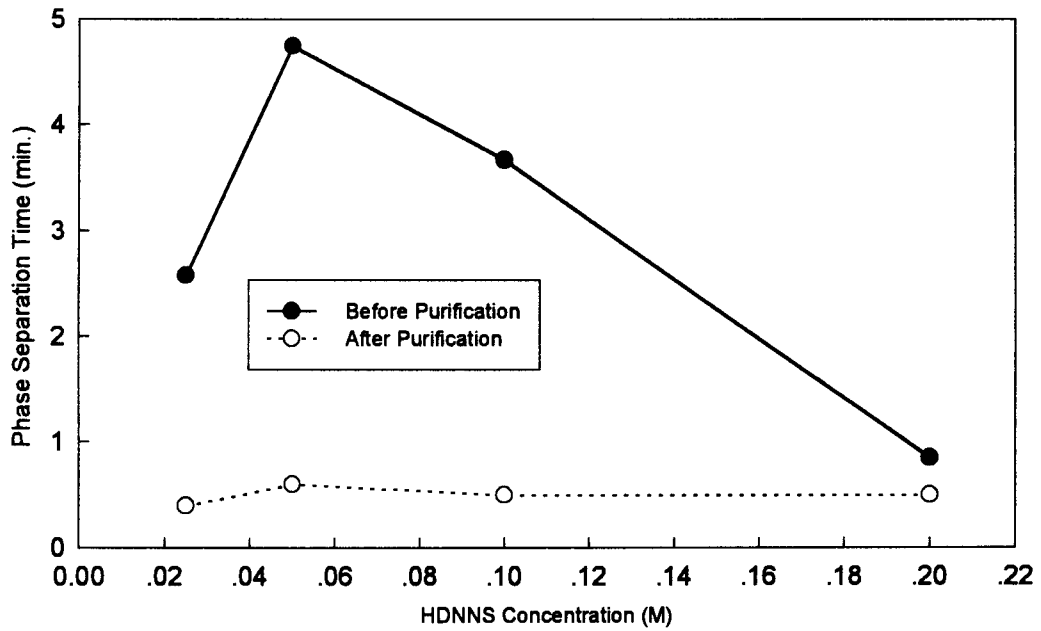


Fig. 6. Effect of Phase Separation Time on the HDNNS Concentration and the HDNNS Purification at  $[TPTZ]=0.032M$  and  $[HNO_3]=0.125M$ .

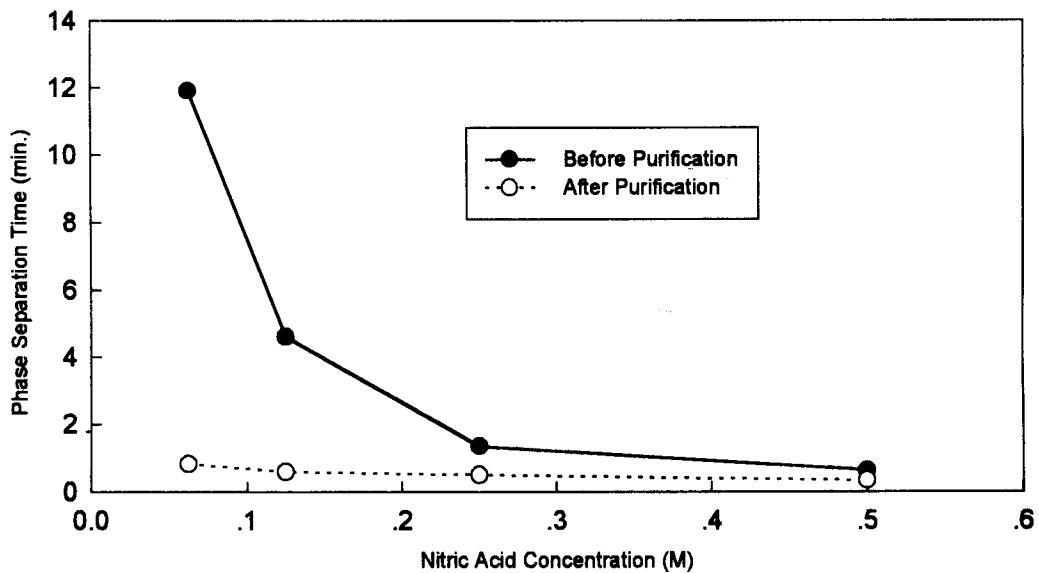


Fig. 7. Effect of Phase Separation Time on the Nitric Acid Concentration and HDNNS Purification at  $[TPTZ]=0.032M$  and  $[HDNNS]=0.05M$ .