

’99 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Picolinamide(C_8H_{17}) 함유 용매에 의한 3가 악티나이드과 란타나이드의 추출

Extraction of Trivalent Actinide and Lanthanide by Solvents Containing Picolinamide(C_8H_{17})

권선길, 정동용, 이일희, 유재형

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

김종승

건양대학교
충남 논산시 내동 산 30

요 약

기 제시된 화학공정들을 이용한 3가의 악티나이드과 란타나이드 그룹의 분리는 많은 문제점으로 인해 아직까지 공업적으로 이용할 만한 성과를 거두지 못하고 있다. 그래서 본 연구에서는 picolinamide(C_8H_{17})를 합성하여 특성을 조사하고, 회분식 계에서 이 추출제를 이용하여 Am-241, Eu-152와 Nd의 추출율을 결정하였다. 특히, 상승작용과 용매의 영향도 함께 기술하였다. 그 결과 Am-241, Eu-152와 Nd의 추출율은 질산 농도, picolinamide(C_8H_{17}) 농도와 $LiNO_3$ 농도의 영향을 받아 picolinamide(C_8H_{17}) 농도는 약 2M이 좋았으며, 질산 농도와 $LiNO_3$ 농도는 각각 0.125M과 3M 정도가 적당하였다. 그리고 picolinamide(C_8H_{17}) 추출제가 3가 악티나이드와 란타나이드를 분리할 수 있는 잠재력이 매우 크다는 것을 확인하였다.

Abstract

Trivalent actinide-lanthanide group separation is difficult to perform on the industrial scale, because of the many drawbacks of the available chemical process. In this paper, picolinamide(C_8H_{17}) is synthesized and characterized, and extraction yields of Am-241, Eu-152 and Nd are determined in bath extraction

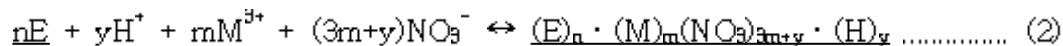
experiments. In particular, the influence of the synergists and solvent is described. The extraction yields of Am-241, Eu-152 and Nd depended on the LiNO₃ concentration, the picolinamide(C₈H₁₇) concentration and the acidity. A favorable picolinamide(C₈H₁₇) concentration was found to be about 2M. The appropriate nitric acid concentration and LiNO₃ concentration were confirmed to be about 0.125M and 3M, respectively. The picolinamide(C₈H₁₇) is very promising extractants for the actinide(III)-lanthanides(III) separation.

1. 서론

악티나이드과 란타나이드 그룹을 분리하기 위한 연구가 많이 수행되고 있으나 [1, 2] 아직까지 공업적으로 이용할 만한 성과를 거두지 못하고 있다. 그래서 본 연구에서는 TPTZ(2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine)과 같은 pyridine계 추출제로 MA(Minor Actinide) 및 RE(Rare Earth) 원소를 상호 분리할 수 있고 완전 연소 되어 2차 폐기물이 발생하지 않으며, 동반 가능한 핵분열 생성물의 침전이 일어나지 않는 질산 농도에서 사용 가능하다고 알려져 있는 picolinamide(C₈H₁₇)를 합성하여 회분식 계에서 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출특성을 조사하였다.

2. 이론

Picolinamide(C₈H₁₇)는 질소주개가 함유되어 있어 전형적인 ‘soft donor’ 추출제로 란타나이드 그룹보다는 악티나이드 그룹에 더 선택성 있다. 그리고 이 추출제는 질산이 없는 용액에서는 식(1)과 같이, 질산 매질에서는 식(2)와 같이 반응하여 금속이온들을 유기 상으로 이동시킨다.



여기서, 밑줄은 유기상, M은 3가 이온 금속, E는 picolinamide(C₈H₁₇)를 나타낸다.

3. Picolinamide(C₈H₁₇) 합성

Picolinamide(C₈H₁₇)는 Cuillerdier와 Musikas가 제시한 방법에 기초하여 다음과 같이 합성하였다[3]. 질소 분위기에서 picolinic acid와 oxalyl chloride을 약 70°C에서 반응시켜 짙은 검은색의 picolinyl chloride을 얻는다. 이 picolinyl chloride를 octyl amine과 반응시키면 picolinamide(C₈H₁₇)가 생성된다. 이 생성물을 세척하고

정제한 후 추출제로 사용하였다.

4 실험

picolinamide(C_8H_{17})를 추출제, C_6H_6 이나 CCl_4 를 희석제 그리고 $LiNO_3$ 을 첨가제로 사용하였다. 실험에 사용된 Am-241 및 Eu-152는 tracer 수준이고 Nd는 실패액 농도와 같은 0.0434M으로 모의 폐액을 제조하여 Am-241와 Eu-152, Nd를 추출하는 실험을 수행하였다. 이 때 방사성 동위원소인 Am-241 및 Eu-152 분석은 액체 섬광 계수기(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.

5. 결과 및 토의

5.1. 희석제의 영향

Fig. 1은 희석제에 따른 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율을 도시한 그림으로 희석제로 C_6H_6 을 사용한 경우가 CCl_4 를 사용한 경우보다 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율이 높게 나타났다. 그리고 희석제로 C_6H_6 이나 CCl_4 어느 것을 사용해도 악티나이드 원소인 Am-241과 란타나이드 원소인 Eu-152, Nd를 상호분리할 수 있다.

5.2. Picolinamide(C_8H_{17}) 농도의 영향

Fig. 2는 picolinamide(C_8H_{17}) 농도 변화에 따른 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율을 도시한 그림으로 picolinamide(C_8H_{17}) 농도가 1M까지는 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출이 거의 일어나지 않다가 1M 이상이 되면 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출이 급격히 증가하여 4M에서는 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율이 각각 약 89.1%, 약 88.7%와 96.7%가 되었다. 이와 같이 picolinamide(C_8H_{17})의 농도가 너무 높으며 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율이 모두 높아 상호 분리가 잘 이루어지지 않으므로 분리효율을 높이기 위해서는 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율 차이가 큰 약 2M의 picolinamide(C_8H_{17}) 농도가 좋으며 이 조건에서 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율은 각각 약 30.9%, 약 29.8%와 약 80.8%이었다. 이와 같은 현상은 picolinamide(C_8H_{17})가 란타늄 원소보다 악티늄 원소에 더 선택성이 있는 질소주개 화합물의 일반적인 특징을 지니고 있어 나타나는 현상으로 사료된다.

5.3. LiNO₃ 및 질산 농도의 영향

Fig. 3은 LiNO₃ 및 질산 농도 변화에 따른 Nd의 추출율 변화를 도시한 그림으로 LiNO₃ 농도가 증가함에 따라 질산농도에 무관하게 Nd의 추출율은 급격히 증가하였다. 이와 같은 현상은 LiNO₃ 농도가 증가함에 따라 질산염이 많아지기 때문에 식(2)의 반응이 원활하게 이루어지면서 Nd의 추출율이 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 질산 농도에 따른 Nd의 추출율 변화는 LiNO₃ 농도에 영향을 받아 1M 이하의 LiNO₃ 농도에서는 질산농도의 영향을 거의 받지 않다가 LiNO₃ 농도가 3M 이상에서는 질산 농도가 증가함에 따라 Nd의 추출율은 증가하다가 감소하여 약 0.125M의 질산농도에서 가장 높았고 그 다음으로는 1M, 0.01M 순서로 감소하였다. 이와 같은 현상은 LiNO₃ 농도가 1M이하로 낮은 경우에는 질산 및 LiNO₃의 질산염 대부분이 식(2)의 반응에 따라 Nd의 추출에 사용되나 3M 이상으로 LiNO₃ 농도가 높아지면 질산 및 LiNO₃의 질산염이 식(2)의 반응에 따라 Nd의 추출에 사용될 뿐만 아니라 일부의 질산염은 다음의 식(3)과 같이 추출제와 반응하여 질산 추출에 사용되기 때문에 0.125M보다 1M의 질산 농도에서 Nd 추출이 낮게 나타난 것으로 생각된다.

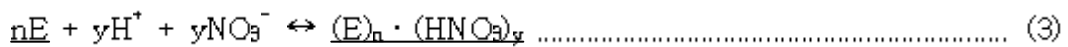


Fig 4는 LiNO₃ 및 질산 농도 변화에 따른 Eu-152의 추출율 변화를 도시한 그림으로 LiNO₃ 농도가 증가함에 따라 질산농도에 무관하게 Eu-152의 추출율은 급격히 증가하다가 LiNO₃ 농도가 3M 이상에서는 Eu-152의 추출율이 높아지면서 증가속도가 둔화되었다. 그러나 질산 농도에 따른 Eu-152의 추출율 변화는 LiNO₃ 농도의 영향을 받아 1M 이하의 LiNO₃ 농도에서는 질산농도가 증가함에 따라 Eu-152의 추출율은 미미하게 증가하다가 LiNO₃ 농도가 3M 이상이 되면 질산 농도가 증가함에 따라 Eu-152의 추출율은 증가하다가 감소하여 약 0.125M의 질산농도에서 가장 높았고 그 다음으로는 1M, 0.01M 순서로 감소하였다. 이와 같은 현상은 Eu-152가 Nd와 같은 란탄족 원소로 Nd와 같은 경향을 보여 주는 것으로 생각된다.

Fig 5는 LiNO₃ 및 질산 농도 변화에 따른 Am-241의 추출율 변화를 도시한 그림으로 LiNO₃ 농도가 증가함에 따라 질산농도에 무관하게 Am-241의 추출율은 Nd와 Eu-152보다 더 급격히 증가하였다. 이와 같은 현상은 LiNO₃ 농도가 증가함에 따라 질산염이 많아지기 때문에 식(2)의 반응이 원활하게 이루어지고

picolinamide($C_6H_{11}N$)가 Nd와 Eu-152보다 Am-241에 대한 선택성이 높기 때문에 일어난 현상으로 사료된다. 그러나 질산 농도에 따른 Am-241의 추출을 변화는 Nd 및 Eu-152와 마찬가지로 $LiNO_3$ 농도에 영향을 받아 1M 이하의 $LiNO_3$ 농도에서는 질산농도가 증가함에 따라 Am-241의 추출율은 미미하게 증가하다가 $LiNO_3$ 농도가 3M 이상에서는 질산 농도가 증가함에 따라 Am-241의 추출율은 증가하다가 감소하여 약 0.125M의 질산농도에서 가장 높았고 그 다음으로는 1M, 0.01M 순서로 감소하였다. 이와 같은 현상은 $LiNO_3$ 농도가 1M인 경우에는 질산 및 $LiNO_3$ 의 질산염 대부분이 식(2)의 반응에 따라 Am-241의 추출에 사용되나 3M 이상의 $LiNO_3$ 농도에서는 질산 및 $LiNO_3$ 의 질산염이 식(2)의 반응에 따라 Am-241의 추출에 사용될 뿐만 아니라 일부는 질산농도가 1M으로 높아지면서 상대적으로 풍부해진 질산 추출에 식(3)과 같이 사용되기 때문에 0.125M보다 1M의 질산농도에서 Am-241의 추출이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 3, 4, 5에서 보여주는 바와 같이 $LiNO_3$ 농도가 너무 낮으면 Nd, Eu-152 및 Am-241의 추출율이 너무 낮고, 반대로 $LiNO_3$ 농도가 너무 높으면 Nd, Eu-152 및 Am-241의 추출율이 너무 높아 상호 분리가 잘 되지 않기 때문에 Nd, Eu-152와 Am-241을 상호 분리하기 위해서는 추출율 차이가 큰 3M의 $LiNO_3$ 농도가 좋은 것으로 생각된다. 아울러 질산농도는 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율이 크고 분리가 잘 되는 0.125M 정도에서 하는 것이 좋은 것으로 나타났다.

5.4 상분리 시간에 미치는 $LiNO_3$ 농도의 영향

Fig. 6은 picolinamide($C_6H_{11}N$) 및 질산 농도가 각각 2M과 0.125M일 때 $LiNO_3$ 농도 변화에 따른 상분리 시간 변화를 도시한 그림으로 $LiNO_3$ 농도가 증가함에 따라 희석제에 관계없이 $LiNO_3$ 농도가 약 3M까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 Nd, Eu-152와 Am-241의 상호분리가 잘 일어나는 3M $LiNO_3$ 에서 희석제로 C_6H_6 를 사용한 경우의 상분리 시간은 5분 50초로 최대를 나타내었다. 그러나 희석제로 CCl_4 를 사용한 경우의 상분리 시간은 55분으로 C_6H_6 를 사용한 경우보다 상분리가 잘 이루어지지 않았다. 이와 같은 현상은 식(2)과 같이 질산염의 과다가 금속이온 추출에 영향을 주고, 추출물의 유기 상으로의 이동이 비중이 1.594인 지방족 화합물인 CCl_4 보다는 비중이 0.882인 방향족 화합물인 C_6H_6 에서 잘 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

6. 결 론

Nd, Eu-152와 Am-241을 분리하는 실험에서 picolinamide(C_8H_{17})를 추출제로 사용하여 얻은 결과는 다음과 같다. 질산 농도는 대략 0.125M, $LiNO_3$ 농도 및 picolinamide(C_8H_{17}) 농도는 각각 약 3M과 약 2M에서 조업하는 것이 좋았으며, 희석제로는 CCl_4 보다 C_6H_6 을 사용하는 것이 상분리가 잘 일어났다. 이와 같은 조건에서 Nd, Eu-152와 Am-241의 추출율은 각각 약 30.9%, 약 29.8%와 약 80.8%이었고, Am-241과 Eu-152, Am-241과 Nd의 분리계수는 각각 약 9.9와 약 9.4이었다. 질산 농도 및 picolinamide(C_8H_{17}) 농도가 증가함에 따라 악티나이드와 란타나이드 원소의 분리계수는 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 그리고 자체 합성한 picolinamide(C_8H_{17})가 악티나이드 원소와 란타나이드 원소를 상호 분리할 수 있는 잠재력이 있음을 알 수 있었다.

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. C. Cuillerdier and C. Musikas, French Patent FR,2,684,670(1991)
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)