

분별승화법에 의한 휘발성 우라늄화합물의 분리·정제법

조영환*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*yhcho@kaeri.re.kr

1. 서론

UO₂L₂B 형의 우라늄착물은 근래에 많은 연구와 관심을 끌고 있다. L은 음이온리간드로서 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadione (hexafluoroacetyl acetone, hfacac)을 사용할 경우 휘발성을 띠는 것으로 알려졌다. 휘발성 우라늄화합물의 광화학, 열화학 분해반응은 응용분야가 넓으며 이때, 휘발성 분해생성물의 분리·정제기술이 응용기술의 중요한 축이다. 그 외에 휘발성 금속착물의 분리·정제 기술의 적용분야가 많다. 본 연구에서는 분별승화법 [1,2]을 적용하여 휘발성을 달리하는 혼합물계에서 각각 화합물을 효율적으로 분리하는 방법을 개발하였다.

2. 본론

UO₂(hfacac)₂B에서 B는 THF, TMP 같은 중성 Lewis 염기분자로 적당한 휘발성을 가지고 있는 것으로 보고되었다. B의 종류에 따라 휘발성에 차이가 있다. 문헌에 보고된 방법으로 합성하였고 NMR, IR 분광법으로 확인하였다. 휘발성차이를 이용한 분리장치로 온도기울기를 이용한 분별승화법 (Thermal Gradient Fractional Sublimation) 방법을 적용하여, 장치를 고안하였다. 열전도율이 좋은 구리관의 한쪽 끝을 가열하면 구리관 내부에 연속적인 온도기울기가 생긴다. 구리관 내부에 분리관을 삽입하면 분리관 내부에도 온도기울기가 생긴다. 구리관 주위를 적절히 보온함으로써 온도기울기를 조절할 수 있다. 본 실험에서는 내경 6 mm pyrex 유리관을 분리관으로 사용하였다.

3. 결과 및 토의

UO₂(hfacac)₂THF를 합성하였다. 확인을 위해 CDCl₃ 용매에 녹여 H¹-NMR을 측정한 결과 TMS(trimethyl silane)기준 δ 6.7(singlet), δ 5.0(triplet), δ 2.5 (quintet)에서 3개의 흡수띠를 보였고, 각각의 면적비는 각각 1:2:2 였다. 이는 각각

hfacac, THF의 α-CH₂, β-CH₂ 수소에 의한 흡수띠로 확인되었다.

UO₂(hfacac)₂THF는 열 혹은 빛을 흡수하여 UO₂(hfacac)₂와 THF로 분해된다. 이는 UO₂(hfacac)₂THF가 열 혹은 광 에너지를 받아들여 내부에너지가 충분히 높아질 때 분자내 결합이 가장 약한 U-THF 결합이 끊어지기 때문이다.

즉, UO₂(hfacac)₂B + thermal/photochemical energy → UO₂(hfacac)₂ + B가 된다 [3].

위 반응의 반응 전/후 물질을 깨끗하게 분리하여 회수하는 것이 중요하다. 이를 위해 각 물질들의 물리·화학적 성질차이를 이용하는 여러 방법이 있지만 각각 화합물의 휘발성 차이를 이용하는 것이 효과적이다. 이에, 앞서 설명한 분별승화법을 적용하여 분리하였다. 이 방법의 분리 효과를 확인하기 위하여 UO₂(hfacac)₂THF의 분해반응 생성물 외에 추가로, UO₂(hfacac)₂THF에 리간드교환반응으로 UO₂(hfacac)₂DMF (dimethyl form amide)를 합성하여 비교하였다. 결과, UO₂(hfacac)₂THF의 열 분해 생성물과 UO₂(hfacac)₂DMF를 깨끗하게 분리할 수 있었다. (Fig. 1) 분리 후 유리 분리관을 구역으로 커팅하여 NMR, IR로 분석한 결과 분리 생성물은 휘발성이 가장 낮아 제자리에 대부분 머물러 있었고 휘발성이 가장 좋은 UO₂(hfacac)₂THF가 멀리 이동하였다.

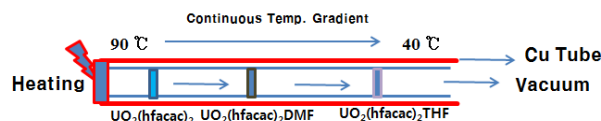


Fig. 1. Separation of UO₂(hfacac)₂THF, UO₂(hfacac)₂DMF, UO₂(hfacac)₂ by continuous temperature-gradient fractional sublimation method.

추가적으로, 온도기울기 (Thermal Gradient), 분리관 길이와 내경 등을 최적 조건으로 해주면 분리도를 대폭 개선할 수 있다.

이 방법을 적용함으로써 란탄족 원소와 우라늄이

동시에 존재하는 혼합계에 대해서도 각 Element 별로 효과적인 동시분리가 가능할 것으로 전망된다.

4. 결론

연속 온도기울기를 이용한 분별승화법 (Continuous Thermal Gradient Fractional Sublimation) 방법은 약간의 휘발성 차이를 가지는 화합물의 분리.정제에 효과적인 것으로 나타났다. 이 방법을 적용하여 휘발성의 차이를 가지는 우라늄 화합물 혼합계에서 각 성분을 효율적으로 분리.정제할 수 있었다.

5. 감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (사업명, No. 2012M2A8A5025923).

6. 참고문헌

- [1] E.W. Berg, F.R. Hartlage, *Anal. Chim. Acta* 33, 173 (1965).
- [2] E.W. Berg, A.D. Shendrikar, *Anal. Chi. Acta* 44, 159 (1969).
- [3] R.W. Woodin, D.M. Cox, R.B. Hall, A. Kaldor, *J. Phys. Chem.* 85, 2898 (1981).