

우라늄 추출을 위한 리간드의 합성 및 응용 (제 1 보)

朴鐘民 · 崔錫男*

한남대학교 이공대학 화학과

*공주사범대학 화학교육과

(1986. 11. 25 접수)

Synthesis and Use of a Ligand for the Extraction of Uranium (I)

Chong Min Pak and Suk Nam Choi

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 300, Korea

*Department of Chemistry Education, Kong Ju National

Teacher's University, Kong Ju 301, Korea

(Received November 25, 1986)

요 약. 우라늄 추출을 위한 리간드를 페닐알라닌과 3-oxoglutaric acid 로 부터 합성하였다. 여러 가지 pH, 리간드와 우라늄의 여러 농도비에서 리간드를 녹인 이염화메탄 용액을 사용하여 우라늄 추출 실험을 한 결과, pH 8에서 최대의 추출효율이 나타났으며, 리간드와 우라늄의 농도비가 커질 수록 추출율이 증가하였고, 농도비가 4 이상에서 완전추출이 되었다. 또한 다른 양이온들과의 경쟁 반응에서 리간드가 우라늄에 대해 높은 선택성을 나타내는 것이 확인 되었으며, 추출된 우라늄이 1M 염산용액에 정량적으로 회수되었고 리간드도 재사용 할 수 있었다. 그리고 우라닐 이온과 리간드의 안정도 상수를 측정 하였으며, 총괄 생성상수 값들은 다음과 같다. $\beta_1=1.20 \times 10^5$, $\beta_2=1.01 \times 10^8$

ABSTRACT. The ligand, 2, 10-dibenzyl-4, 6, 8-trioxo-3, 9-diaza undecane dioic acid(DTDA) for the extraction of uranium was synthesized under dry nitrogen from phenylalanine and 3-oxoglutaric acid. Extraction was performed by stirring a solution of DTDA in dichloromethane for 1 hour with an aqueous solution of $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ at various pH values and at different DTDA/ UO_2^{2+} molar ratios. Extraction efficiency reaches a maximum when the pH of the aqueous phase was ca 8.0. The extraction percentage was affected by concentration of DTDA and increases with the DTDA/ UO_2^{2+} molar ratio to complete extraction with a 4 fold excess of DTDA. The high selectivity of the DTDA for uranium was ascertained by competition experiments with other cations. The bound uranyl ion was quantitatively liberated within few minutes from the organic phase by treatment with an aqueous 1MHCl solution and DTDA was recovered very satisfactorily from the organic phase. The values of the over-all formation constants of the complex between uranyl ion and DTDA were determined to be the following: $\beta_1=1.20 \times 10^5$, $\beta_2=1.01 \times 10^8$

서 론

지구에는 지각과 바닷물속에 우라늄이 존재하고 있는데, 지각내의 평균농도는 4ppm으로서

지각내의 20 km 까지의 우라늄 총량은 10^{14} 톤으로 추정하고 있지만, 이중 경제성이 있는 것은 3.5×10^6 톤으로 몇몇군데에 집중적으로 분포되어 있다. 그러나 바닷물속의 농도는 3.4ppb 로

서 극히 낮은 농도이지만 지역에 따라 큰 차이 없이 녹아있기 때문에, 바닷물 속에 녹아있는 우라늄의 총량은 40억톤에 달하며, 이것은 육지의 경제적인 양에 비하여 1000배가 넘는 막대한 양이다².

바닷물 속에 녹아있는 우라늄은 거의 대부분 탄산우라닐 음이온, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 으로 존재하며, 이 착이온의 생성상수가 극히 커서 주위여건에 따라 pK_a 값이 20.7~23.0에 달하고 있다². 바닷물 속의 우라늄을 추출하기 위해서는 바닷물의 pH인 8.3에서 우라늄과 착물을 형성 할 수 있는 충분히 큰 생성상수를 갖는 리간드이어야 할 것이며, 바닷물속에 녹아있는 우라늄 이외의 다른 금속들에 의해 방해물 받지 않는 선택성을 가져야 될 것으로 생각된다.

많은 연구자들에 의해 우라늄의 추출이 연구되어 왔는 바, Tabushi³⁻⁵ 등은 hexaketone, hexacarboxylic acid의 거대고리 화합물을 만들어 우수한 추출제를 개발하였으며, 이 화합물을 중합체에 결합시켜 물에 녹지 않는 수지를 합성하여 우라늄을 추출하였고, Marchelli⁶⁻⁸ 등은 페닐알라닌과 oligo ethylene oxide bridge를 결합시켜 acyclic 리간드를 합성하여, 우라늄 추출에 이용할 수 있으며 pH 4에서 최대 추출율을 갖는다고 보고하였다.

본 부문에서는 3-oxoglutaric acid와 페닐알라닌으로 acyclic 리간드를 합성하고, 이 리간드로 우라늄을 추출하는데 미치는 영향인 pH, 추출 시간, 농도, 회수율, 방해이온 등의 요인과 안

정도상수를 조사하였다.

실 험

리간드는 다음 Scheme에 의해 합성하였다. 3-oxoglutaric acid는 Blatt⁹의 방법에 따라 합성하였으며, 적외선스펙트럼이 authentic sample의 스펙트럼과 일치하였다.

0.1몰의 3-oxoglutaric acid를 1l 등근 플라스크에 넣고 환류냉각기를 부착한 다음, 염화티오닐 0.25몰을 서서히 가한후 3시간 환류시키고, 여분의 염화티오닐은 감압증류하여 제거하고 감압건조시켜 3-oxoglutaryl dichloride를 얻었다. 0.1몰의 페닐알라닌을 등근바닥 플라스크에 넣고 0.1몰의 수산화나트륨을 가하여 저어준 다음, 진공증류로 수분을 제거하여 페닐알라닌 나트륨염을 얻고 감압건조 하였다.

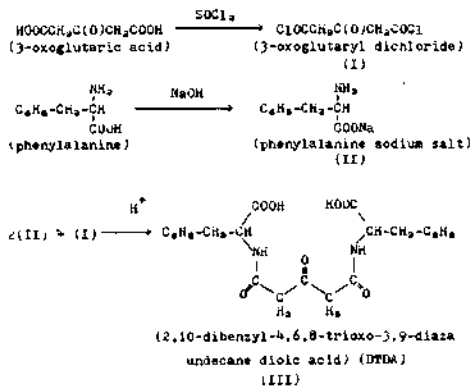
그리고 리간드의 합성은 1l 등근 플라스크에 0.1몰의 페닐알라닌 나트륨염을 500ml의 THF에 녹여넣고, 질소를 통과시키면서 3-oxoglutaryl dichloride 0.05몰을 100 ml의 THF에 녹인 용액을 서서히 가하고, 환류냉각기를 부착하여 48시간 저어주면서 반응시켰다. 반응물을 감압증류하여 THF를 제거하고, 1M 염산 500 ml를 넣고 세게 혼든다음 클로로포름으로 추출하였다. 추출액중 클로로포름을 감압증류하여 제거하고 에테르에 녹지 않는 부분을 이염화메탄으로 추출하여 리간드인 DTDA를 얻었다. 이때 실험온도는 실온이었으며 수율은 52%이었다. 이렇게 얻은 리간드의 스펙트럼 및 원소분석치는 다음과 같다.

IR(cm^{-1}): 1720, 1600, 1500, 1380, 1230, 1100, 750, 700.

NMR(ppm): 7.9(1 H), 7.5(10 H), 6.7(1 H), 4.6(2 H), 3.5(4 H).

원소분석: 실험값(%) C, 62.52; H, 5.72; N, 6.55
이론값(%) C, 62.52; H, 5.49; N, 6.63

합성된 리간드로 pH에 따른 우라늄의 추출율을 조사하기 위하여, 15°C에서 리간. 의 농도가 $4 \times 10^{-3}M$ 인 이염화메탄용액 10ml와 0.01M $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액 4 ml를 합치고, 여기에 각 pH에 해당하는 완충용액 36ml를 넣고



한시간동안 교반하여 유기용매층과 수용액층이 평형이 되게 하였다. 수용액층 5ml와 1M 탄산수소나트륨 5ml를 합하여 우라닐이온의 확산전류를 측정하는 플라로그래피법과 arsenazo III¹⁰을 이용한 분광법을 사용하여 우라늄의 농도를 측정하여 추출율을 조사하였다. 완충용액은 0.1M 염산, 0.1M 아세트산, 0.1M 염화암모늄, 0.1M 수산화암모늄으로 만들었는데, pH 5 이상은 염화암모늄과 수산화암모늄을 섞으면서 pH 4 이하는 염산, 아세트산 및 수산화암모늄을 섞으면서 pH meter로 측정하여 만들었다.

추출시간에 대한 영향은 리간드의 농도가 $4 \times 10^{-3}M$ 인 이염화메탄용액 10 ml와 0.01M $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액 4 ml를 합치고, pH 8인 완충용액 36 ml를 넣고 젓는시간을 달리하면서 저어준후, 수용액층의 우라늄의 농도를 측정하여 시간에 대한 추출율을 구하였다.

리간드의 재사용여부를 알기 위해 이염화메탄용액 속에 있던 우라늄을 1M 염산용액으로 완전 역추출한 후에, 우라늄용액 4 ml와 pH 8 완충용액 36 ml를 다시 넣고 저어서 리간드에 재추출되는 우라늄을 정량하여 리간드의 재사용여부를 조사하였다.

회수율은 우라닐이온 수용액으로 부터 우라늄을 완전히 추출해낸 이염화메탄 용액 10 ml에 1M 염산 100 ml를 합한후 충분히 저어서 1M 염산 수용액층에 우라늄을 역추출시키고, 역추출된 우라늄을 정량하여 회수율을 구하였으며 리간드와 우라늄의 농도비를 달리하면서 우라늄의 추출율을 구해 리간드와 우라늄의 최적농도비를 구하였고, 온도에 따른 추출율을 구하여 최적온도를 구하였다.

방해이온의 영향을 알아보기 위하여 리간드의 농도가 $4 \times 10^{-3}M$ 인 이염화메탄 용액 10 ml와 0.01M $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액 4 ml를 합치고, 여기에 pH 8 완충용액 36 ml를 가한다음, 방해이온으로 나트륨, 마그네슘, 칼슘 및 리튬을 우라늄의 농도보다 각각 1000배 여분으로, 칼슘과 스트론튬은 각각 100 배, 바륨은 11 배, 카드뮴은 2.5배 여분으로 가하여 충분히 저어준 후, 수용액층의 우라늄의 농도를 측정하여 추출에 미

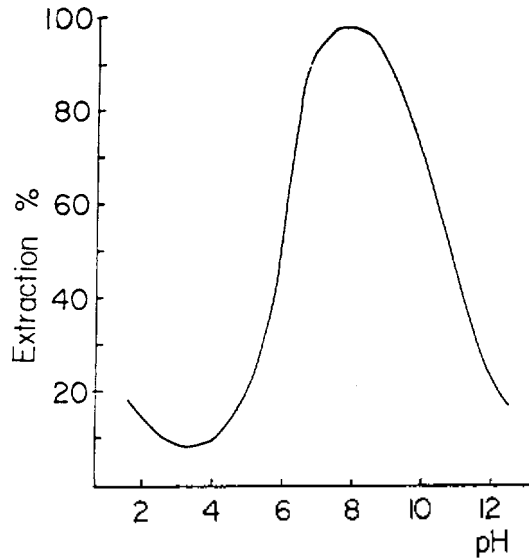


Fig. 1. Effect of pH on the extraction of uranium by DTDA* at 15°C. (DTDA): $4 \times 10^{-3}M$, (UO_2^{2+}) : $1 \times 10^{-3}M$. *DTDA: 2, 10-dibenzyl-4, 6, 8-trioxo-3, 9-diaza undecane dioic acid.

치는 방해이온의 영향을 알아보았다.

그리고 안정도상수는 이염화메탄 용매속에서 플라로그래프를 이용하여 우라닐이온과 착물의 반파전위를 측정하고, 반파전위로부터 안정도상수를 계산하였다.

결과 및 고찰

우라늄을 선택적으로 추출할 수 있는 리간드를 합성하기 위하여 3-oxoglutaric acid와 페닐알라닌을 결합시켜 acyclic 리간드인 DTDA를 합성하고, 적외선, 핵자기공명 스펙트럼 및 원소분석에 의하여 Scheme대로 합성된 것을 확인하였다. 합성한 리간드에 의해 pH에 따른 우라늄의 추출율을 조사하여 결과를 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에 나타난 바와 같이 리간드에 의한 우라늄의 추출이 pH 2~12 사이에서 10~98%의 추출율을 보였으며, pH 8에서 최대로 추출되는 것을 알 수 있다. 이 추출율은 Marchelli 등이 합성한 oligoethylene oxide bridge를 갖는 리간드와 추출율은 거의 같으나, Marchelli 등의 실험결과는 최대추출율이 pH 4.0에서 나타난 반면, 본보문에서는 바닷물의 pH와 거의 비슷한

pH 8에서 최대 추출율을 보여 바닷물에서 우라늄을 추출할 때, 더 적합한 리간드임을 알 수 있다.

또 우라늄의 추출율과 추출시간의 관계는 저어주는 시간이 5분 이상에서는 최대 추출율에 달하고 있으며, 2분 이내에 거의 추출이 완료되어 평형도달이 상당히 빠른것을 알 수 있었다. 그러나 저어주는 속도와 용액의 양에 따라서 추출시간이 달라지므로, 본 실험에서는 1시간의 추출시간을 택하여 실험하였다.

그리고 회수율을 실험하기 위하여 리간드의 농도가 $4 \times 10^{-3} M$ 인 이염화메탄 용액 10 ml와 $0.01 M UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액 4 ml를 합치고, pH 8 완충용액 36 ml를 합친후 충분히 저어서 추출이 완료된 다음, 이염화메탄 용액을 1M 염산용액 100 ml에 넣고 충분히 저어서, 우라늄이 염산용액층에 역추출 되도록하고 이 역추출된 우라늄을 정량하여 회수율을 구한 바, 95%의 우라늄의 회수됨을 알 수 있었다.

또한 이 이염화메탄 용액을 1M 염산 용액으로 씻어 우라늄을 제거한 후, $0.01 M UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액 4 ml와 pH 8 완충용액 36 ml를 가하고 충분히 저어서 리간드에 재추출되는 우라늄을 정량한 결과, 96%의 우라늄이 추출되었으며 이것으로 보아 합성된 리간드인 DTDA가 우라늄을 추출하는데 재사용 할 수 있음을 알 수 있었다.

우라늄과 리간드의 농도비가 우라늄의 추출에 미치는 영향을 Fig. 2에 표시하였다. Fig. 2에 표시된 바와 같이 추출율은 리간드와 우라늄의 농도비가 커질수록 증가하였으며, 리간드가 우라늄의 농도보다 4배 이상의 농도에서 완전추출이 일어남을 알 수 있었다. 이 농도비는 Marchelli의 실험결과인 70배 여분의 농도비에 비하면 상당히 적은 것으로, 적은량의 리간드로도 우라늄을 충분히 추출해낼 수 있음을 알 수 있다. 또 온도에 따른 추출율을 조사하여 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 3에 표시된 것과 같이 추출율은 온도에 따라 달라지며 높은 온도와 낮은 온도에서는 추출율이 감소함을 알 수 있고, 10~15°C 정도가 적당함을 알 수 있다.

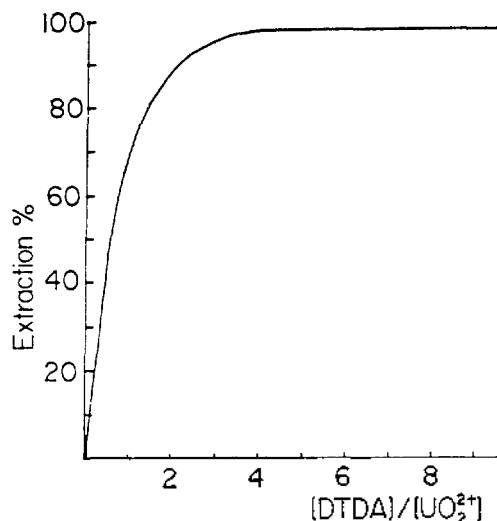


Fig. 2. Effect of molar ratio on the extraction of uranium by DTDA at pH 8 and 15°C. $[UO_2^{2+}] : 1 \times 10^{-3} M$.

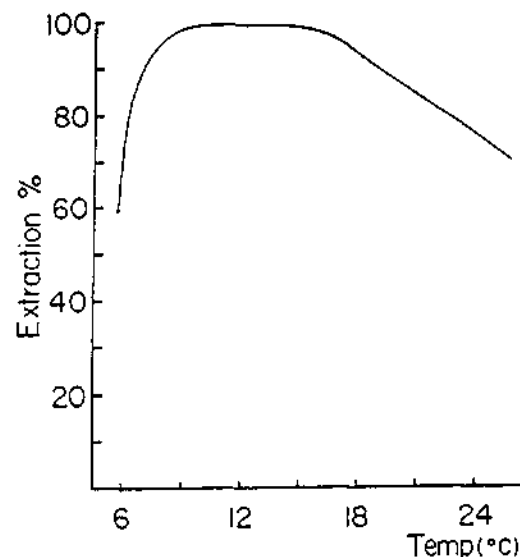


Fig. 3. Effect of temperature on the extraction of uranium by DTDA at pH 8. $[DTDA] : 4 \times 10^{-3} M$, $[UO_2^{2+}] : 1 \times 10^{-3} M$.

그리고 우라늄 추출에 대한 다른 금속의 영향을 알아 보기 위하여 바닷물 속에 녹아있는 금속이온중 우라늄보다 상당히 많은 양이 녹아 있는 금속이온을 선택하여 이 금속이온의 존재하에 우라늄 추출율을 측정하였다. 방해이온으로 나트륨, 마그네슘, 칼륨, 리튬은 각각 1000배,

Table 1. Competitive extractions of metal nitrates by DTDA at pH 8

M ⁿ⁺	[M ⁿ⁺]	[M ⁿ⁺]/[UO ₂ ²⁺]	Extraction % in CH ₂ Cl ₂ (UO ₂ ²⁺)
Li ⁺	1.0M	1000	87
Na ⁺	1.0M	1000	93
Mg ²⁺	1.0M	1000	90
K ⁺	1.0M	1000	73
Ca ²⁺	0.1M	100	79
Sr ²⁺	0.1M	100	95
Ba ²⁺	0.011M	11	90
Cd ²⁺	0.0025M	2.5	90

[UO₂²⁺] = 1.0 × 10⁻³M.

칼슘과 스트론튬은 100배, 바륨은 11배, 카드뮴은 2.5배 농도가 되도록 첨가한 후, pH8에서 우라늄의 추출율을 조사하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 방해이온으로 첨가한 다량의 금속이온의 존재하에서도 거의 90%가 넘는 좋은 추출율을 보여, 방해이온에 대한 선택성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

또한 우라늄의 농도가 낮은 용액에서의 추출율을 알아보기 위하여 우라늄의 농도가 2.38ppm 이고 pH가 8인 용액 500 ml에 리간드의 농도가 0.001M인 이염화메탄 용액 20ml를 넣고, 한 시간 동안 저어주었다. 이염화메탄 용액 10ml를 취하고, 여기에 1M 염산용액 10ml를 합하여 한 시간 저어준 후 염산용액 속에 역추출된 우라늄을 정량한 결과 82%가 추출됨을 알 수 있었다. 이것으로 우라늄의 농도가 낮은 용액에서도 추출이 양호함을 알 수 있다.

그리고 리간드와 우라늄 사이의 안정도상수는 이염화메탄 용액 속에서 플라로그래프를 이용하여, 우라닐이온과 착물의 반파전위를 측정하여 안정도상수를 계산하였다. 일반적으로 적하수은 전극에서 금속착물의 환원 반파전위는 금속이온이 착물을 형성함으로써, 금속 자체만의 환원 반파전위보다 더 음전위 값을 갖는다. Lingane은 이러한 반파전위의 이동은 착물의 안정도 및 리간드의 농도와 관계가 있음을 지적하였다.

착물의 반파전위(E_{C1/2})와 금속 이온의 반파

전위(E^S_{1/2}), 환원반응에 관여하는 전자수(n), 착물의 안정도상수(K), 리간드의 농도(Cx), 와 착물의 배위수(P)와는 다음과 같은 관계가 성립하며

$$\Delta E_{1/2} = E_{C1/2} - E_{S1/2} = -\frac{0.05915}{n} \log K - \frac{0.05915}{n} p \log Cx$$

착물의 반파전위를 리간드의 농도인 log Cx에 대해 도시하면 직선이 되고 이 직선의 기울기는 $\frac{0.05915}{n} p$ 가 되어 환원 반응에 관여하는 전자 수를 알면 착물을 형성하는 리간드의 배위수를 알게 된다.

또한 Jain¹¹ 등은 금속이온이 착물을 형성함으로써 생기는 반파전위 이동(ΔE_{1/2})을 다음과 같이 표현할 수 있으며

$$F_0(X) = \text{anti log} \left(\frac{0.4343}{RT} nF \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_s}{I_x} \right)$$

F₁(X) = F₀(X) - β₀/f_M/C_xf_x f: 활동도 계수

F₂(X) = F₁(X) - β₁/f_{MX}/C_xf_x β: 총괄생성상수

I: 확산계수

F_j(X) = F_{j-1}(X) - β_{j-1}/f_{MX_{j-1}}/C_xf_x

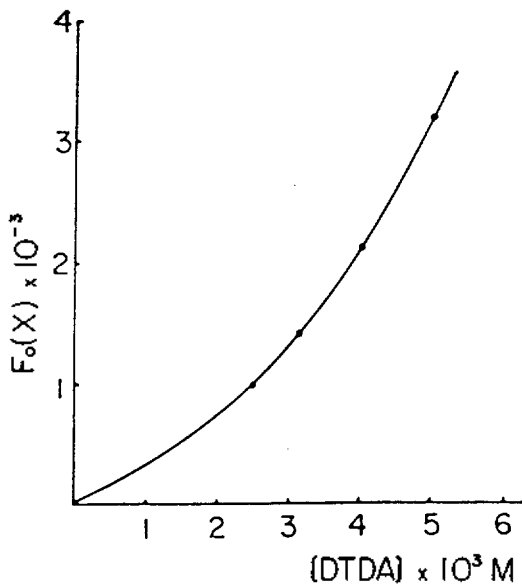
이들 F 값들을 구하면 착물의 총괄생성상수를 구할 수 있다고 하였다.

본 실험에서는 15 °C에서 0.1M-tetraethylammonium perchlorate를 지지전해질로 하고 적하수은전극의 특성인 수은흐름속도 m=1.185mg/sec와 방울수명 t=5.9 sec/방울에서 우라닐이온과 착물의 플라로그래프를 구하였고 이 플라로그래프로부터 $\log \frac{i}{i_d - i}$ 과 E_{dme}의 도식에서 나타난 기울기로부터 환원반응에 전자 1개가 관여되는 것을 알 수 있었으며 리간드 농도변화에 따른 착물의 반파전위로부터 리간드의 배위수가 2로 나타났다기 때문에 우라닐이온과 리간드 사이에는 1:1 착물 및 1:2 착물이 존재함을 알 수 있었다.

또한 F 값들을 계산하여 Table 2와 Fig. 4~ Fig. 6에 나타내었으며 착물에 대한 총괄생성상수를 구하였다. Fig. 5과 Fig. 6로부터 총괄생

Table 2. Analysis of $F_1(X)$ function.

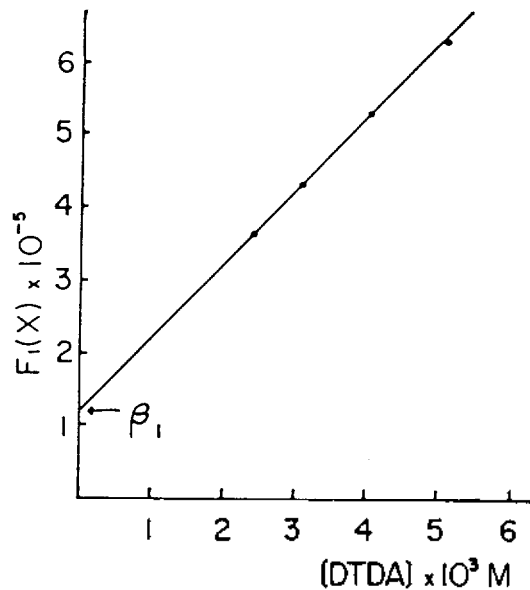
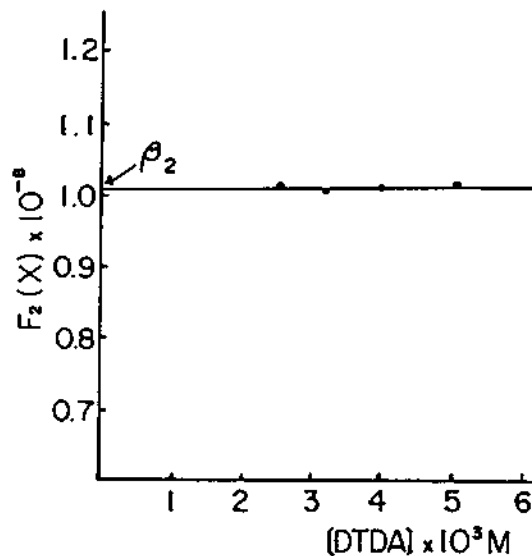
DTDA concn. (M)	$-E_{12}$ (V vs. SCE.)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$
2.5×10^{-3}	0.21	942	3.76×10^5	1.02×10^8
3.2×10^{-3}	0.22	1410	4.40×10^5	1.00×10^8
4.0×10^{-3}	0.23	2109	5.27×10^5	1.01×10^8
5.0×10^{-3}	0.24	3156	6.31×10^5	1.02×10^8

Fig. 4. Plot of $F_0(X)$ vs. (DTDA).

성상수인 β_1 과 β_2 가 1.20×10^5 과 1.01×10^8 일
을 알 수 있으며 이 값들은 Marchelli 등이 합
성한 리간드와의 총발생상수 값과 비슷한 값
을 보여 주었다.

결 론

3-oxoglutaric acid 와 케닐알라닌을 결합시켜
합성한 리간드로 우라늄을 추출하였다. 그 결과
바닷물의 pH와 비슷한 pH 8에서 최대의 추출
율을 보였으며, 바닷물 속에서 우라늄보다 많이
녹아있는 금속중 8개 금속에 대하여 좋은 선택
성을 나타내었다. 리간드와 우라늄의 농도비가
4 이상일 때 완전히 추출되었으며, 추출시간은
5분 이내에 최대추출율에 도달하였다. 추출된
우라늄은 95%가 회수되었으며, 리간드를 재사

Fig. 5. Plot of $F_1(X)$ vs. (DTDA).Fig. 6. Plot of $F_2(X)$ vs. (DTDA).

용할 때 추출율이 96%로서 추출능에 별명향이
없었으며, 추출온도는 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 가 적당하였다.
또한 이 착물의 안정도상수는 β_1 과 β_2 가 각각
 1.20×10^5 과 1.01×10^8 이었다.

“이 연구는 1985년 한국과학재단 연구지원에
의하여 연구되었음”

인 용 문 헌

1. 小夫家芳明, 化學と工業, **36**, 150 (1983).
2. 田伏岩夫, 日本海水學會誌, **36**, 205 (1982).
3. I. Tabushi, Y. Kobuke and T. Nishiya, *Tetrahedron*, **37**, 3515 (1979).
4. I. Tabushi, Y. Kobuke and T. Nishiyas, *Nature*, **280**, 665 (1979).
5. I. Tabuhi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5947 (1980).
6. R. Marchelli *et al.*, *Tetrahedron*, **38**, 2055 (1982).
7. R. Marchelli *et al.*, *ibid.*, **38**, 2061 (1982).
8. R. Marchelli *et al.*, *Angew Chem.*, **95**, 562 (1983).
9. Blatt, "Organic Synthesis", Vol. 1, 10 (1943).
10. S. B. Savvin, *Talanta*, **8**, 673 (1961).
11. D. S. Jain, A. Kumar and J. N. Gaur, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 201 (1968).