

## 우라늄(VI)의 분리회수를 위한 수지합성과 흡착특성에 관한 연구

강영식 · 노기환  
광주보건대학 환경위생과

### A Study on Resin Synthesis and Adsorption Characteristics for Separation and Recovery of U(VI)

Young-sik Kang · Gi-Hwan Roh  
*Dept. of Environmental Hygiene, Kwangju Health College, Korea*

#### 요 약

chloromethylated styrene, 1,4-divinylbenzene과 동공의 크기를 달리한 여러 가지 거대고리 화합물을 개시제로 하여 공중합법에 의하여 1%, 2%, 5% 및 10%의 다리결합도를 가진 새로운 이온교환수지를 합성한 후 이 수지들을 에탄올 매질에서 열분석, pH, 시간, 다리결합도, 용매 등에 대하여 흡착특성 및 선택성을 살펴 보았다. 이 수지들은 강산, 강염기 및 열에 대해서 안정하였으며, pH 4.0 이상에서는  $\text{UO}_2^{2+}$  이온에 대한 걸보기용량이 가장 크게 나타났고 U(VI)납속이온은 Ce(III)납속이온에 대하여 선택성을 보였다.

#### Abstract

Several new ion exchange resins have been synthesized from chloromethyl styrene-1,4-divinylbenzene with 1%, 2%, 5% and 10%-crosslinking and macrocyclic ligands of cryptand type by interpolymerization method. The adsorption characteristics and the pH, time, solvents and concentration dependence of the adsorption of metal ions by this resin were studied. The correlation between the separation characteristics of uranium and transition metal on the resins and the stability constants of complexes with macrocyclic ligands have been examined.

The resins were very stable in both acidic and basic media and had good resistance to heat at 280°C. The  $\text{UO}_2^{2+}$  aqueous solution was not adsorbed on the resins below pH 3.0, but the power of adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$  increased rapidly above pH 4.0. The optimum equilibrium time for adsorption of metallic ions was twenty minutes and adsorptive power decreased in proportion to crosslinking size of the resins and order of dielectric constants of solvents used and the selective sequence for metal cations is in the order of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ .

## I. 서 론

지금까지 보고된 바에 의하면 우라늄을 분리 회수하는 방법으로는 용매 추출법, 이온 교환 크로마토그래피법<sup>1)</sup> 등이 있는데 이온교환 크로마토그래피법을 제외한 나머지 방법들은 간단하고 신속하며 대규모의 생산이 가능한 장점을 갖고 있으나 방법에 따라 회수된 우라늄의 순도가 낮거나 사용하는 용매 및 시약의 손실이 비교적 큰 단점<sup>2)</sup>을 지니고 있다. 이온교환 크로마토그래피법은 다른 방법에 비해 비교적 시간이 많이 요구하는 단점이 있지만 선택성이 있으며 용액뿐만 아니라 반죽 상태의 시료도 정량적인 분리가 가능한 장점이 있다. 또한 화학 약품의 소비가 비교적 적고 수지를 계속 재생하여 쓸 수 있기 때문에 경제성이 있는 유용한 방법으로 알려져 있다.

거대고리 화합물을 이용한 분리 연구<sup>3,4)</sup> 용매 추출계의 평형 연구에서부터 시작되었는데 이는 거대고리 화합물이 양이온 선택성 착물을 형성할 뿐 아니라 형성된 착물이 여러 가지 유기용액에 잘 녹는다는 특성을 이용한 것이다.

King<sup>5)</sup>은 crown 화합물을 이용하여 희토류 원소의 상호분리에 대해 연구한 바 있으며, Igawa<sup>7)</sup> 등은 polyamide crown ether을 입힌 silica gel을 고정상으로 하여 여러 가지 음이온을 분리하였다. Blasius<sup>8,9)</sup> 등은 여러 가지 거대고리 화합물과 HCHO를 축합하거나 divinyl benzene과 vinyl기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합하여 수지를 합성하였다. 이들<sup>10)</sup>은 역시 styrene-1,4-divinyl benzene(이하 styrene DVB로 약칭함)의 공중합체에 cryptand를 치환반응에 의해 도입시켜서 수지를 제조하였다. 그들은 이들 수지를 이용하여 알칼리 및 알칼리토족의 원소 분리 동위 원소의 분리, 할로겐산 음이온의 분리, 유기물의 분리 등 광범위한 분리 연구를 수행한 바 있다.<sup>11,12)</sup>

거대고리 착물에 대해서도 상당한 연구가 진행되었다. 그러나 불 아닌 유기용매 중에서도 희토류 원소<sup>13)</sup> 또는 우라늄<sup>14,16)</sup>의 고체착물 합성에 관한 연구가 한정되어 있어 거대고리 화합물을 포함한 공중합체수지에 의하여 이들 착물들을 분리 회수

하는 연구들은 매우 드물다. 따라서 본 연구자는 미량 우라늄 금속이온을 선택적으로 분리하고 회수할 목적으로 우라늄과 안정한 착물을 이룰 수 있는 리간드를 여러 가지 분현의 방법<sup>17,18)</sup>에 따라 합성하였다. 그리고 styrene DVB 공중합체를 합성하여 클로로메틸화시킨 다음 거대고리 리간드 OenNen H<sub>1</sub>, OenNtn H<sub>1</sub>, OenNdien H<sub>1</sub>, 및 OtnNen H<sub>1</sub> 등과 반응시켜 새로운 기능성 수지를 합성한다음 여러 가지 이온교환수지에 대한 우라늄 금속의 흡착 특성과 이들 수지의 활용성을 조사하였다. 그리고 이들 수지에 대한 분리 특성과 착물의 안정도 상수 크기와와 상관 관계도 알아보았다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 기기

#### 1.1 시 약

Salicylaldehyde, 1,2 dibromoethane, 1,3-dibromopropane, 1,3-diaminopropane, 2,2' dichloroethylether 등과 수지합성에 사용한 styrene, divinyl benzene, chloromethyl methyl ether, 및 benzoyl peroxide는 Tokyo Kasai 제품을, uranium(VI) nitrate, cerium(III) nitrate, copper(II) nitrate는 Fluka 특급을, 2 amino-1-bromo propane, hydrogen bromide는 Sigma 제품을 nickel acetate, sodium borohydride, EDTA, borax, NaI, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 ligand합성 시 용매로 사용한 methanol, ethanol, acetone, ether, chloroform, methylene chloride 등은 동양화학시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

#### 1.2 기 기

녹는점은 Yamato melting point apparatus model MP-21로, 적외선 스펙트럼은 KBr원판법을 이용하여 Shimadzu IR 440 (5000~300cm<sup>-1</sup>)과 IR 420 (4000~400cm<sup>-1</sup>) spectrophotometer로, 원소분석은 Yanako 사의 CHN 원소분석기로, 리간드들의 nmr 스펙트럼은 Bruker FT-NMR(80MHz)로 각각 측정하였다.

그리고 pH측정은 Tokyo electric 회사의 potentiometer 625의 유리조함전극을 사용하였고, Cl

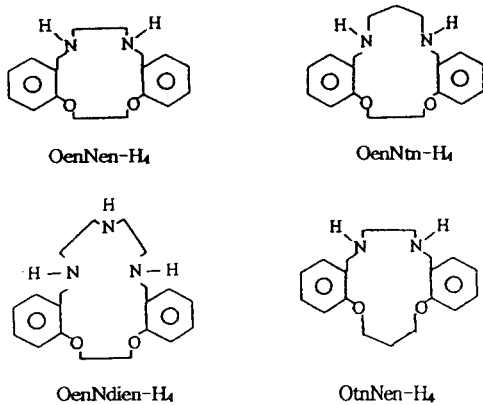


Fig. 1. Structures of synthetic macrocyclic compounds

정량은 Orion업소 선택성전극을, 원분석은 Perkin Elmer의 TGA를, 금속이온의 정량은 ICP AES (Inductively coupled plasand atomic emission spectrometer) Lab test 710형과 Shimadzu uv vis. spectrophotometer 625을 각각 사용하여 측정하였다.

### 2. 리간드의 합성

Lindoy<sup>17)</sup> 등이 제안한 합성법에 따라 Fig. 1과 같은 거대고리 리간드 OenNen H<sub>4</sub>[3,4,9,10 dibenzo 1,12 diaza 5,8 dioxa cyclotetradecane (C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)], OenNtn H<sub>4</sub>[3,4,9,10 dibenzo 1,12 diaza 5,8 dioxa cyclopentadecane (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)], OenNdien H<sub>4</sub>[3,4,9,10 dibenzo 1,12,15 triaza 5,8 dioxa cycloheptadecane(C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)], 및 OtnNen H<sub>4</sub>[3,4,10,11 dibenzo 1,13 diaza 5,9 dioxacyclopentadecane (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)] 등을 각각 합성하였다.

합성된 거대고리 화합물들(Fig. 1)의 녹는점, 원소분석, IR스펙트럼분석 및 NMR스펙트럼의 분석 결과를 문헌값<sup>17,20,21)</sup>과 비교하였다.

### 3. 거대고리 리간드 작용기를 갖는 이온교환수지 합성<sup>19)</sup>

스티렌 DVB 공중합체를 합성하기 위한 장치로는 환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000ml의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 조절할 수 있는 교반기를 사용하였다. 이와 같은

장치에 500ml의 증류수를 가하고 수지의 다리결합도가 5%인 경우에는 스티렌 95ml/DVB 9.0ml, 10% 경우에는 스티렌 90ml/DVB 18.0ml을 가하고 개시제로 1g의 benzoyl peroxide, 안정제로 20g의 NaCl, 0.5g의 gelatin 및 1.5g의 아라비아 고무를 가한 후 1500 rpm으로 교반하면서 90°C에서 5시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 50ml의 메탄올을 가하여 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 씻은 후 증류수로 여러번 씻고 다시 메탄올로 씻었다. 다리 결합도가 10%인 경우는 다공성수지(macroporous resin)로서 다공성을 갖추게 하기 위해서 14.3ml의 헵타과 57.1ml의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

이와 같이 합성한 스티렌 DVB공중합체를 110°C에서 4시간동안 건조시킨 다음 10g을 취하여 500ml의 플라스크에 넣고 300ml의 ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>을 가하여 실온에서 1시간동안 반응시켰다. 50ml의 ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>에 4g의 ZnCl<sub>2</sub>을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 기울여서 버리고 100ml의 dioxane-water(70:30)에 가하여 30분간 교반하면서 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 여러번 씻은 다음 증류수와 메탄올로 씻고 건조기에서 50°C로 3일간 건조시켰다. 그리고 1%와 2%의 공중합체는 Merrifield's peptide resin 1%, 2% crosslinked (200~400 mesh approx, 1meq Cl/g) Merk 특급제품의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

이와 같이 할로로메틸화시킨 5%와 10% 다리결합도를 가진 스티렌 DVB공중합체와 1~2%의 Merrifield's peptide resins 2g에 100ml의 벤젠을 각각 넣고 끓는 온도에서 2시간동안 교반환류하여 반응시킨 다음 벤젠을 기울여 따라 버렸다. 그리고 각 다리결합도를 가지는 할로로메틸화 DVB-스티렌 공중합체에 100ml의 톨루엔, 1.5g의 KI 및 각각의 합성 거대고리 리간드 3g씩을 가하고 질소 분위기에서 55°C로 30시간 교반 환류 하였다. 실온에서 냉각 후 여과하고 2M염산, 증류수, 1M수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 씻은 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 씻어 공기 중에서 건조시켰다.

## 4. 금속이온의 흡착 특성

### 4.1 pH변화에 따른 수지의 흡착 특성

pH변화에 따라 수지의 흡착 특성을 조사하기 위하여  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  용액을 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절한 다음 1% 다리결합도를 가지는 수지 0.1g 씩을 가하여 실온에서 2시간동안 저었다. 이것을 여과한 다음 여액중의 우라늄 이온을 ICP-AES로 정량 분석하였다.

### 4.2 시간의 변화에 따른 흡착 특성

실험 종결시 용액의 산도가 pH 6.0이 되도록 우라늄과 세류의 용액산도를 미리 조절하여 0.1g씩의 흡착수지를 가하여 자석 짓게로 저으면서 일정 시간마다 여액의 우라늄, 세류, 구리를 분석하여 수지의 양이온의 흡착 평행도달 시간을 조사하였다.

### 4.3 다리 결합도에 따른 흡착 특성

최적 pH와 흡착시간을 고정시킨 다음 결합도(1%, 2%, 5%, 10%)에 따라 수지의 금속 이온 흡착 특성을 조사하기 위하여  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 의 우라늄, 세류, 구리를 사용하여 위와 같은 방법으로 수지의 다리결합도에 따라 흡착 실험을 하였다.

### 4.4 수지 종류에 따른 흡착 특성

금속이온 흡착 특성에 따른 실험의 최적조건에서 수지의 종류에 따른 흡착 특성을 알아보기 위하여 OenNtn-H<sub>1</sub>, OenNdien-H<sub>1</sub>, OenNen-H<sub>1</sub> 및 OtnNen-H<sub>1</sub>수지 1.0g씩에  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  그리고  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 를 각각 흡착시키어 여과한 다음 여액중의 우라늄, 세류 및 구리의 함량을 각각 분석하였다.

### 4.5 금속 이온의 농도에 따른 흡착 특성

다리결합도 1%수지 1.0g씩에  $\text{UO}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  및  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를  $0.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 로 변화시키면서 흡착시키고 1%수지 1.0g씩에 대하여 U(VI), Ce(III) 및 Cu(II)의 흡착율을 각각 조사하였다. 그리고 용매를 달리할 때 수지에 대한 우라늄(VI)금속의 흡착효과를 알아보기 위하여 유전상수 크기가 다른 증류수, 아세트니트릴 및 에탄

올을 용매로 하여  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 을 일정 농도로 조절한 다음 흡착 조건으로 조절한 다리결합도1%와 5%수지에  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 의 각용액을 각각 흡착시킨 다음 비흡착액중의 우라늄의 함량을 ICP AES로 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. $\text{N}_m\text{O}_n$ 계 거대고리 작용기를 가지는 음이온교환 수지 합성

거대고리 화합물이 작용기 역할을 하는 수지의 합성은 중합반응의 종류에 따라 다음 세 가지로 나눌 수 있다. 즉 거대고리 화합물과 HCHO의 축합, vinyl기를 가진 거대고리 화합물과 DVB의 공중합, 그리고 클로로메틸화된 styrene-DVB와 거대고리 화합물의 치환반응에 의해 합성된다.

본 연구에서는 치환반응에 의하여 수지를 제조하였다.

styrene-DVB공중합체는 기존의 중합형 이온교환수지의 합성에 많이 사용하는 benzoyl peroxide를 개시제로하여 수용액 중에서 서스펜션중합에 의해 합성하였다.<sup>19, 20)</sup> 다리결합도 10%의 다공성 공중합체의 합성에서는 세척과정에서 헵탄과 톨루엔이 빠져 나옴으로써 중합체내의 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 다리결합체인 DVB 10%를 충분히 가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 다리결합도가 클수록 공중합체입자는 구형이 잘 이루어졌다.

클로로메틸화 과정<sup>20)</sup>에서  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 은 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 다리결합도 1% 공중합체는  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응중 겔화되어 구형을 잃게되고 클로로메틸화된 공중합체는 다리결합도가 낮으면 연한 황색을 띠 백색이지만 다리결합도 10%인 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

OenNdien H<sub>1</sub>, 클로로메틸화된 styrene-DVB 및 OenNdien-styrene-DVB resin의 IR-스펙트럼은 Table 1.과 같다.

Table 1.에 나타난 바와 같이 클로로메틸화된 styrene-DVB에 OenNdien을 결합시키면  $650\text{cm}^{-1}$

Table 1. IR spectrum of OenNdien H<sub>1</sub>(A), chloromethylated styrene-DVB resin(B), and OenNdien styrene-DVB resin(C)

Kinds of resin function groups	Frequency(cm <sup>-1</sup> )		
	( A )	( B )	( C )
Aromatic (C-H)	3000~3100	3000~3100	3000~3100
Aliphatic (C-H)	2850~2980	2850~2980	2850~2800
Benzene ring	1480~1520	1480~1520	1480~1520
Mono substitution (4 peaks)	1720	1720~2000	1720~2000
C-Cl		650	
C-O C와 C-N C	1240		1240
C-N			1080
N-H	3450		

Table 2. Composition of the resins

Kinds of resin	experimental value(%)			theoretical value (%)		
	C	H	N	C	H	N
OenNen-H4	78.6	6.35	5.40	77.0	6.9	4.73
OenNtn-H4	78.5	7.12	5.82	78.3	7.2	4.62
OenNdien-H4	75.8	7.42	6.02	75.8	7.4	3.92
OtnNen-H4	78.3	7.08	5.36	78.3	7.2	4.62

Table 3. Composition of copolymer resin of OenNen-H<sub>1</sub> type with various crosslinkage

crosslinked (%)	C (%)	H (%)	N (%)
1	78.6	6.35	4.73
2	75.3	6.42	4.68
5	82.3	6.83	4.52
10	85.4	6.72	2.26

부근에서 C-Cl의 흡수 피이크가 보이지 않는 것으로 보아 OenNdien이 치환된 것으로 생각되며, 또한 거대고리 리간드의 도입으로 1240cm<sup>-1</sup>에서 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 새로운 신축 피이크와 1080cm<sup>-1</sup>에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피이크를 볼 수 있으며, 3450cm<sup>-1</sup>에서 N-H의 흡수 피이크가 나타나지 않은 것으로 보아 OenNdien styrene-DVB 합성수지가 형성됨을 알 수 있었다.

최종합성수지에 대한 원소분석 결과는 Table 2.과 같다. Table 2.에서 이론값은 거대고리 리간드기를 갖는 수지 형태에서 스티렌-DVB만의 고분자로 가정하고, 최종생성물이 스티렌-DVB 단위 하나에 한 분자의 거대고리 리간드가 결합된 것으로 보고 계산하였다.

Table 2.에서 탄소와 수소의 이론값과 실험값은 잘 일치하고 있으나 질소 함량은 큰 차이를 보여 주고 있다. 스티렌 한 분자에 거대고리 한 분자가 도입되는 경우 질소 함량이 이론값과 차이를 보이는 것은 치환과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 두 벤젠고리를 연결하는 다리결합제 역할을 하면서 거대고리 리간드의 수소기에 도입됨을 알 수 있다. 다리결합도의 크기에 따라 OenNen-H<sub>1</sub>수지를 합성시켜 원소 분석한 결과를 Table 3.에 대표적으로 나타내었다.

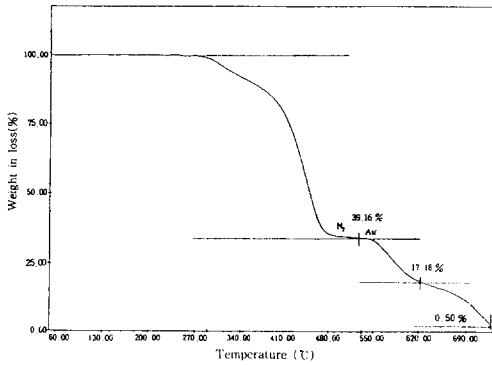


Fig. 2. TGA curve of 1% crosslinked OenNdien styrene-DVB resin

Table 3.에서 다리결합도가 증가함에 따라 질소 함량이 줄어든다. 이와 같은 결과는 다리결합도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 다리결합체에 도입된다는 것을 알 수 있다. 다른 거대고리 리간드를 갖는 수지에서도 다리결합도 증가에 대하여 비슷한 현상을 보여 주고 있다.

## 2. 흡착 시간과 수지 종류의 영향

합성수지를 5M의 염산, 질산 및 수산화나트륨용액에 12시간 담가 두어도 아무런 변화도 없었다. 본 연구 과정중 맷치법 또는 관분리법에 의하여 연속으로 6개월간 사용하더라도 IR-스펙트럼 및 금속이온의 흡착 특성은 아무런 변화없이 처음과 같았다.

특히 열에 대한 합성수지의 안정성을 알아보기 위하여 열분석을 하였다. Fig. 2.는 1% 다리결합도를 갖는 OenNdien styrene-DVB수지의 열분석 곡선이다. Fig. 2.의 284~523°C범위에서 무게감량은 60.8%(이론값 58.6%)로 본 실험에서 합성한 수지 중의 작용기(OenNdien)가 열분해하고 523~625°C 범위에서 무게감량은 21.9%(이론값 21.6%)로 수지 중의 DVB가, 625°C이후에는 무게감량이 17.3%(이론값 19.5)로 스티렌이 각각 열분해 하였음을 보여 주고 있다. 다른 수지에서도 Fig. 2.와 비슷한 현상을 보여주며 모든 수지들은 250°C이하에서 매우 안정함을 알 수 있다.

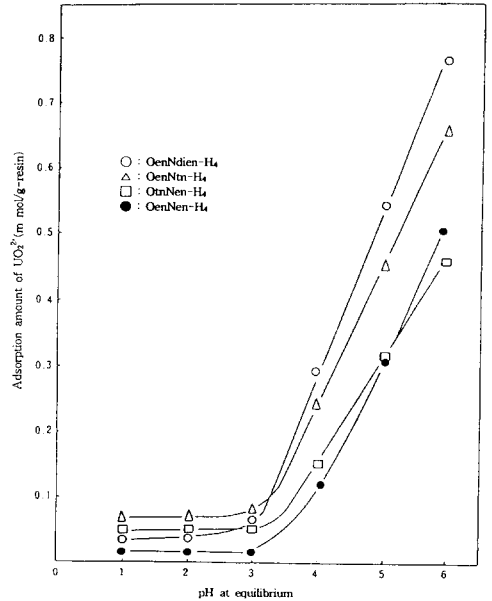


Fig. 3. Amount of  $UO_2^{2+}$  adsorbed on 1% cross-linked resin at various pH in ethanol solution

## 3. 금속이온의 흡착 특성

### 3.1 pH영향

흡착대상 이온으로  $UO_2^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  및  $Cu^{2+}$  이온을 택하여 합성수지의 흡착특성을 조사하였다. 여기에서 합성수지중의 작용기인 거대고리 리간드와  $Cu^{2+}$  이온은  $UO_2^{2+}$  이온과 더불어 안정한 착물을 만들고  $Ce^{3+}$  이온은 착물을 만들지 못하므로<sup>17,21,22)</sup> 다른 양이온을 흡착하기 어려울 것이다. 그러므로 수지에 대한 금속이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH변화에 따라  $UO_2^{2+}$ 과  $Ce^{3+}$  이온의 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 3~4.와 같다.

Fig. 3.은 여러 pH조건하에서 OenNen H<sub>4</sub>, OenNtn H<sub>4</sub>, OenNdien H<sub>4</sub> 및 OtnNen H<sub>4</sub>의 작용기를 가지는 합성수지 대한  $UO_2^{2+}$  이온의 흡착특성을, Fig. 4.는 여러 pH조건하에서 poly (dibenzo 18-c-6)와 OenNdien H<sub>4</sub>의 수지에 대한  $Ce^{3+}$  이온의 흡착특성을 각각 조사한 결과이다. Fig. 3.에서 pH 3이하에서 모든 합성수지는  $UO_2^{2+}$  이온을 흡착하지 못하지

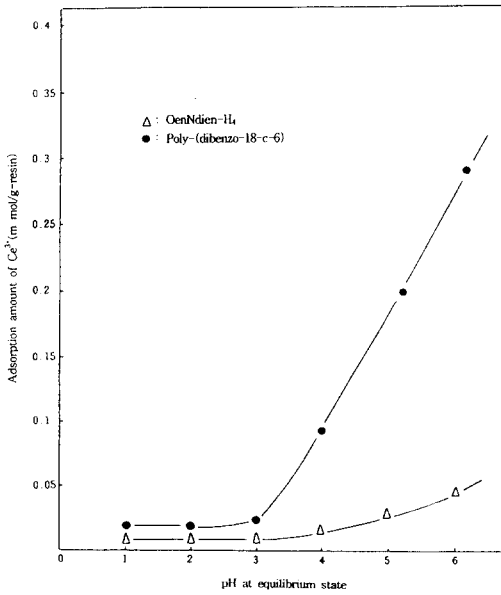


Fig. 4. Amount of Ce<sup>3+</sup> adsorbed on 1% cross-linked resin at various pH in ethanol solution

만 pH 4이상에서는 흡착 능력이 급격히 증가한다.

이들 수지를 이용한 양이온의 흡착은 pH 4이상에서 가능한 것이다. 이 결과로부터 pH3이상에서 수지중에 포함된 거대고리 리간드들은 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온과 안정한 착물을 만든다고 볼 수 있다. 이 사실들은 OenNth-H<sub>1</sub> 거대고리 리간드를 가지고 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온의 착물 형성에 나타난 pH범위와도 잘 일치하였다.<sup>20,21)</sup>

Fig. 4에서 pH 3이하에서는 poly (dibenzo 18-c-6) 합성수지는 Ce<sup>3+</sup> 이온을 흡착하지 못하지만 pH 4이상에서는 안정한 착물을 형성하므로 흡착 능력이 급격히 증가한다. 그러나 OenNdien II 합성수지는 낮은 pH영역에서도 Ce<sup>3+</sup> 이온을 흡착하지 못한다. 이 결과는 cryptand계 거대고리 리간드들은 란탄족 금속 이온들과 착물을 형성하지 못한다는 사실<sup>22)</sup>과 잘 일치함을 알 수 있다.

### 3.2 흡착 시간과 수지 종류의 영향

합성수지에 대한 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온의 흡착 평형 시간

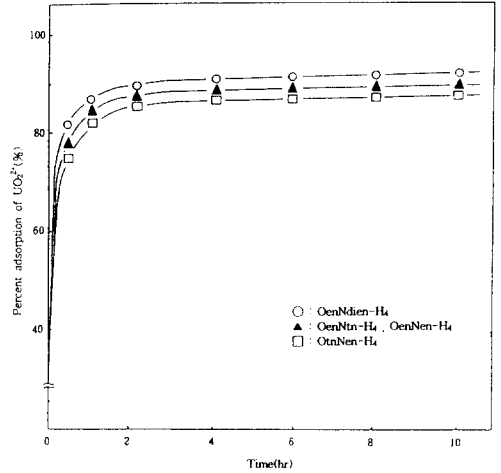


Fig. 5. Adsorption rate of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> on 1% cross-linked resins in ethanol solution

을 조사한 결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5는 다리결합도 1%수지의 흡착평형속도를 나타낸 결과로 20~40분이 지나면 흡착 평형에 거의 도달하였고, 모든 수지에서 80%이상의 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온 흡착율이 나타났다. 따라서 이 수지를 크로마토그래프에 이용하는 데 수지의 평형 분체는 큰 지장이 없음을 알 수 있었다.

Fig. 5에서 수지의 종류에 따라 흡착능력은 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온에 대하여 OenNdien-II > OenNtn-H<sub>1</sub> > OenNen-H<sub>1</sub> > OtnNen-II의 순으로 감소한다. 이는 작용기의 동공 크기와 금속이온의 비에 따라 착물의 안정도가 달라지기 때문에<sup>23)</sup> 수지 종류에 따라 금속이온의 흡착능력이 다르게 나타났다.

### 3.3 수지의 다리 결합도 영향

Fig. 3~5에서 얻어진 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온에 대한 최적 흡착조건을 실험조건으로 한다음 수지의 다리 결합도에 따라 흡착특성을 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 농도변화에 대하여 알아보기 위하여 얻은 흡착 곡선은 Fig. 6과 같다.

다리결합도가 1~2%수지는 묽은 용액에서도 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온을 잘 흡착하지만 다리결합도가 5%와

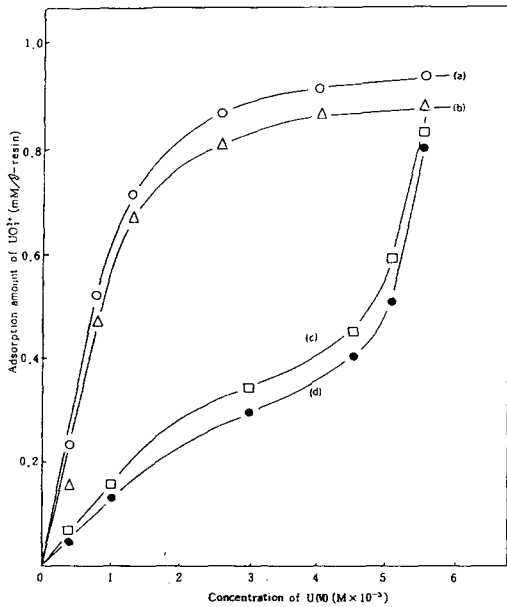


Fig. 6. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on 1% cross-linked resins in ethanol solution (a) 1% crosslinked (b) 2% crosslinked (c) 5% crosslinked (d) 10% crosslinked OneNdien-styrene-DVB resin

10%수지는 묽은 용액에서도 흡착도가 매우 낮고 진한 용액에서는 다리결합도 1~2%수지에 가까운 흡착도를 나타내었다.  $UO_2^{2+}$  농도가  $1.0 \times 10^{-3} M$ 에서 급격한 흡착력을 보이는 것은  $UO_2^{2+}$  농도에 따라서 수지에 대한  $UO_2^{2+}$  이온의 확산속도가 수지의 흡착 효과를 증가하기 때문이다. 다리결합도가 증가할수록 흡착도가 감소한 것은 수지의 다공성이 커지므로 수지 내부에서 이온의 이동이 용이하게 되고 양이온이 결합 능력이 떨어지기 때문임을 알 수 있다. 관측된 Fig. 6.의 흡착 곡선에서 최대 흡착력을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 다리결합도 1%, 2%, 5% 및 10%수지에 대하여  $UO_2^{2+}$  이온의 겉보기 용량은 각각 0.91, 0.85, 0.82 및 0.80mmole/g이었다. 이들은 Bombieri<sup>25)</sup>의 거대고리 리간드를 가지는 4% 축합수지의 이론 용량보다 크면서 서<sup>26)</sup>가 합성한 cryptand 2,2의 작용기를 포함한 수지의 관측된 겉보기 용량과 거의 같다.

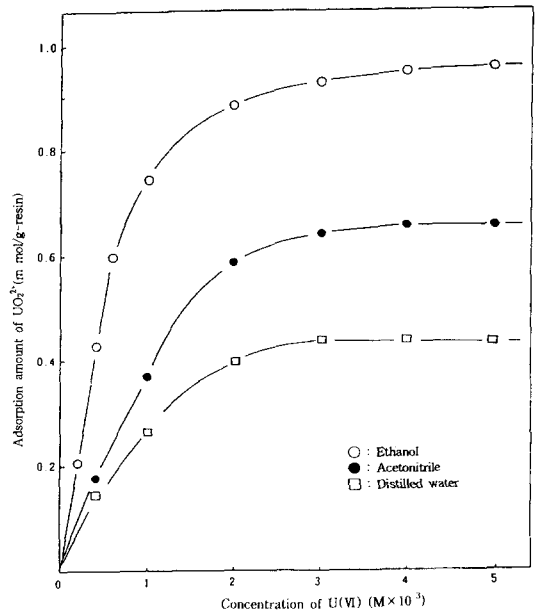


Fig. 7. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on 1% cross linked OneNdien-styrene-DVB resin with concentration of  $UO_2^{2+}$  in various solutions

### 3.4 용매 종류에 따른 흡착영향

흡착 용액을 만들 때 사용한 용액의 종류에 따라 흡착 특성을 알아보기 위하여 유전상수의 크기가 다른 물, 아세토니트릴 및 에탄올 용액중에서  $UO_2^{2+}$  이온의 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 7~8과 같다.

Fig. 7.은 다리결합도 1%, Fig. 8.은 5%의 같은 수지를 사용하였다. Fig. 7~8.에서  $UO_2^{2+}$  이온의 흡착물은 수용액, 아세토니트릴 및 에탄올 용액 순서로 증가하였으며, 이는 유전 상수가 감소하면 수지내의 작용기인 거대고리 리간드와 결합한 금속 착물의 양이온의 용매간의 상호작용이 증가하여 더욱 안정한 착이온을 만드므로 흡착력이 증가한 것으로 보인다. 그리고 다리결합도가 큰 5%수지의 경우  $UO_2^{2+}$  이온 농도가 증가하여도 흡착력이 증가되지 않은 것으로 보아 모든 용액중에서 수지의 팽윤이 1%수지보다 적기 때문에 수지의 작용기에 이온 반경이 큰  $UO_2^{2+}$  이온의 침투가 힘든 것으로 나타났다.



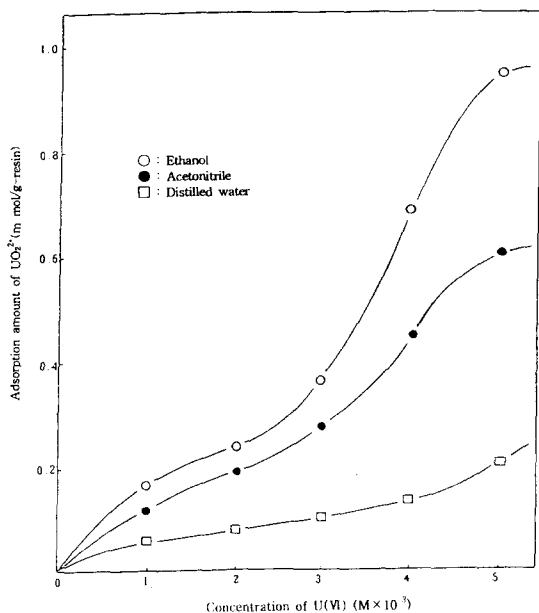


Fig. 8. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on 5% cross-linked OneNdien styrene DVB resin with concentration of  $UO_2^{2+}$  in various solutions

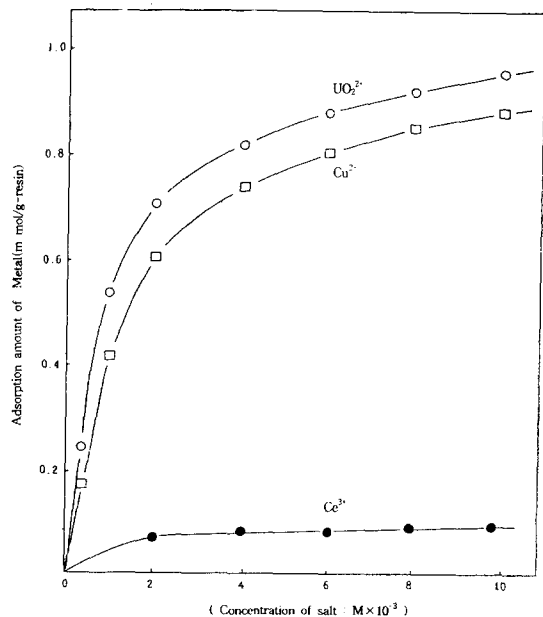


Fig. 9. Adsorption of amount metal cations on 1% crosslinked OneNdien styrene DVB resin with concentration of metal cations in ethanol solutions

$Ce^{3+}$  이온은  $UO_2^{2+}$  이온과 함께 존재하며  $Cu^{2+}$  이온은  $UO_2^{2+}$  이온과 함께 cryptand계의 거대고리 리간드와 비교적 안정한 착물을 형성하므로  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  혼합용액을 에탄올 용매하에서 다리결합도 1%수지에 흡착시켰다. 그 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9의 흡착곡선은  $UO_2^{2+}$  과  $Cu^{2+}$  이온 그리고  $Ce^{3+}$  이온의 두군으로 분리됨을 알 수 있다. 수지중의 cryptand계 거대고리 리간드와 착물을 잘 형성하는  $UO_2^{2+}$  이온과  $Cu^{2+}$  이온은 흡착력이 크지만<sup>18,31,32)</sup> 착물을 형성하지 못하는 희토류 양이온은 흡착력이 적게 나타났다. 특히  $UO_2^{2+}$  이온의 흡착력이  $Cu^{2+}$  이온의 흡착력 보다 약간 크게 나타났다. 이것은  $UO_2^{2+}$  의 안정도 상수가  $Cu^{2+}$  의 안정도 상수보다 크다는 사실과 잘 일치한다. 한편으로 실험수지에 대하여 환원자 친화력을 가지는  $UO_2^{2+}$  과  $Cu^{2+}$  의 흡착도는 철산염의 농도증가에 따라 비례하지만 높은 철산염의 농도에서조차도  $Ce^{3+}$  의 흡착은 거

의 일어나지 않았다.

이 결과는 이들  $UO_2^{2+}$  이나  $Cu^{2+}$  은 m-cryptand ·  $M^{n+}$  와의 이온쌍<sup>21)</sup>으로서 수지상에 잘 흡착하지만  $Ce^{3+}$  은 비교적 높은 전하밀도를 갖기 때문에 쉽게 수화현상이 일어나  $Ce^{3+}$  은 cryptand계 거대고리화합물과 착물을 형성하지 못함을 보여준다. 합성수지에서  $UO_2^{2+}$  금속이온이 단독으로 흡착될 때와 혼합이온으로 흡착될 때의 흡착량을 비교하면 후자의 경우가 적었다.

이들 세 종류의 이온이 합성수지와 동시에 작용할 수 있기 때문에 경쟁반응이 일어나서 상호 방해효과를 나타냄을 알 수 있었다. 이들 평형결과로부터 분포계수( $D^{Mn+}$ )와 분리인자 ( $\alpha_{Mn+}^{Nn+}$ )을 계산<sup>22,23)</sup>한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 보는 바와 같이 안정도상수 크기(22.26)에 따라 분포계수와 분리인자가 수지종류에 따라 OenNen-H<sub>1</sub>, OtnNen-H<sub>1</sub>, OenNtn-H<sub>1</sub>, 및 OenNdien-H<sub>1</sub> 순으로 증가하였다.

Table 4. Distribution coefficients, separation factors and stability constants of metal cations for 1% crosslinked resin in ethanol solution

resin	cation	logk	distribution coefficients (ml/g)	separation factors
OenNen H <sub>1</sub>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	6.50 ± 0.1	85.7	47.8
	Cu <sup>2+</sup>	6.22 ± 0.1	81.7	46.0
	Ce <sup>3+</sup>		3.1	1.8
OenNtn H <sub>1</sub>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	7.40 ± 0.1	94.8	48.9
	Cu <sup>2+</sup>	7.20 ± 0.1	80.6	43.6
	Ce <sup>3+</sup>		2.9	1.3
OenNdien H <sub>1</sub>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	9.8 ± 0.1	107.1	49.8
	Cu <sup>2+</sup>	7.04 ± 0.1	86.9	40.3
	Ce <sup>3+</sup>		3.2	2.1
OtnNen-II <sub>1</sub>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	9.8 ± 0.1	96.1	46.7
	Cu <sup>2+</sup>	7.43 ± 0.1	77.6	35.4
	Ce <sup>3+</sup>		2.8	1.2

이 같은 세 종류 금속이온이나 수지종류에 대해서 분포계수가 달라짐은 금속이온의 자체구조상의 안정성과 관련시켜 볼 때 다른 금속이온에 비하여 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온의 크기가 알맞게 커서 수지내의 기대고리화합물의 공동에 끼어들어가 다른 금속이온보다 안정한 착물을 형성함으로써 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온의 흡착성이 증가함을 알 수 있다. 그리고 본 실험에서 사용한 cryptand들은 아민계화합물로 각 질소원자에 비공유전자쌍을 가진다. 진한 질산용액 중에서 이 비공유전자쌍들을 쉽게 양성자화가 일어나 이 수지들은 음이온 교환수지로 행동하고 그 수지들은 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 음이온성 착물을 선택적으로 흡착함을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

이온교환수지법에 의한 우라늄을 선택적으로 분리회수할 목적으로 수지를 합성하여 금속이온들의 흡착특성을 조사하고, 여러가지 조건에 따른 상관관계를 알아본 주요 결과는 다음과 같다.

1. 여러 수지들의 원소 분석 자료에서 탄소와 수소의 이분값과 실험값은 잘 일치하나 질소 함량은 큰 차이를 보이는 것은 styrene 환

분자에 기대고리리간드 한 분자가 도입되는 경우 치환반응 과정에서 상당량의 기대고리리간드가 두 벤질그룹을 연결하는 다리 결합제 역할을 하기 때문이다.

2. 수지들은 250°C 이상에서 분해되는 고분자 물질이며 5M의 HCl, HNO<sub>3</sub> 및 NaOH 용액에서 6개월 동안 담가두어도 구조적 변화를 일으키지 않고 금속의 흡착성에도 아무런 변화가 없었다.
3. 모든 합성수지들은 pH 4 이상에서 흡착능력이 급격히 증가하였으며, 2시간이 지나면 흡착평형에 완전히 도달한다.
4. 다리결합도 1~2%의 합성수지들은 묽은 용액에서도 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온을 잘 흡착하지만, 5%와 10%의 합성수지는 묽은 용액에서 매우 낮은 흡착도를 보여주었고, 흡착능력은 유전상수크기에 반비례하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998학년도 광주보건대학 학술연구비 지원에 의하여 수행되었음.

## 참 고 문 헌

1. M. Haissinsky : Nuclear chemistry and its Applications Translated by D. G. Tuck, Addison weslery publishing Co., New York, U. S. A., 14, 1964.
2. G. H. Morrison and H. Freiser : Solvent extraction on analytical chemistry, John Wiley and Sons, INC., New York, U. S. A., 1, 1957.
3. M. M. Khater and J. Korisch : Talants, 18, 1001, 1971.
4. R. B. King and P. R. Heckly : J. Am. Chem. Soc., 96, 3118, 1974.
5. R. M. Izatt, J. D. Lamb, J. J. Christemen and B. L. Haymore : J. Am. Chem. Soc., 99, 8344, 1977.
6. R. B. King and P. R. Heckly : J. Am. Chem. Soc., 96, 3118, 1974.
7. M. Igawa, K. Saito, J. Tsukamoto and M. Tanaka : Anal. Chem., 53, 1912, 1981.
8. E. Blasius, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen Tien and G. Scholten : Talanta, 27, 107, 1980.
9. E. Blasius, K. P. Janzen, W. Adrian, W. Klein, H. Klotz, H. Luxenburger, E. Mernke, V. B. Nguyen, T. Nguyen Tien, R. Rausch, J. Stockemer and A. Toussaint : Talanta, 27, 127, 1980.
10. E. Blasius and P. G. Maurer, Makromol : Chem., 178, 649, 1977.
11. E. Blasius, K. P. Janzen and W. Neumann, Mikrochim : Acta, 279, 1977.
12. E. Blasius, K. P. Janzen, H. Luxenburger, V. B. Nguyen, H. Klotz and J. Stockemer : J. Chromater., 167, 307, 1978.
13. A. Cassol, A. Scinara and G. de Paoli, Inorg : Nucl. Chem. Lett., 9, 1163, 1973.
14. R. M. Costes, G. Folcher, P. Plurien and P. Rigny : Inorg. Nucl. Chem. Lett., 12, 13, 1976.
15. J. Klimes, A. Knochel and G. Rudolph : Inorg. Nucl. Chem. Lett., 13, 45, 1977.
16. R. M. Costes, G. Folcher, N. Keller, P. Plurien and P. Rigny : Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11, 469, 1975.
17. L. F. Lindoy : Inorg. Chem., 19, 3360, 1980.
18. L. C. Armstrong and L. G. Lindoy : Inorg. Chem. 14, 1322, 1975.
19. L. D. Morse, W. T. Grundner and C. Calmon, U : S. Pat., 3, 627,708, 1971.
20. G. D. Jones : Indust. Eng. Chem., 44, 2686, 1952.
21. E. Blasius, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen Tien and G. Scholten : Talanta, 27, 107, 1980.
22. K. R. Adam : J. Adam. Chem. Soc. 105, 4645, 1983.
23. R. B. King and P. R. Heckley : J. Am. Chem. Soc., 96, 3118, 1974.
24. H.k. Frensdorff : J. Am. Chem. Soc., 93, 4684, 1971.
25. G. Bombieri, G. de Paoli and A. Immizi, J : Inorg. Nucl. Chem., 40, 799, 1978.
26. M. Y. Suh : Thesis for Degree of Ph. D., Korea Univ., Seoul, Korea, 1985.