

Acrylamidoxime-vinylphosphate 공중합체에 의한 우라늄 흡착

송해영·김동철*·백중현**·전영신***

충남대학교 공과대학 고분자공학과 · *섬유공학과 · **재료공학과 · ***원자력연구소 분석화학실
(1992년 12월 17일 접수)

Adsorption of Uranium with Acrylamidoxime-vinylphosphate copolymer

Hae Yoeng Song, Dong Cheoul Kim*, Joong Hyun Baek**, and Young Shin Jeon***

*Dept. of Polymer Eng., *Dept. of Textile Eng.,*

***Dept. of Materials Eng., Chungnam National University, Taejon, Korea*

****Korea Atomic Energy Research Institute, Chemical Analysis Department*

(Received December 17, 1992)

요약 : 다공성 A-AN-VP membrane을 제조하여 다공성측정, 투수성실험, 우라늄 투과성, 우라늄 흡착 및 탈착실험을 알아보고 적외선 스펙트럼을 통하여 2245 cm^{-1} 에서 hydroxylamine의 -CN 특성 피크, 2930 cm^{-1} 에서 -CH₂ 특성 피크가 나타난 것으로 보아 아미드옥시화됨을 알았다. pore volume은 AN-VP는 $2.15 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 에서 A-AN-VP는 $1.05 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 으로 아미드옥시화됨에 따라 50% 감소하였다. Membrane의 투수성은 시간에 따라 선형적으로 증가 현상을 나타내며 비다공성보다 다공성 membrane의 투수성이 더 좋았으며, 흡착된 우라늄은 1N-H₂SO₄ 용액에서 30분 이내에 100% 탈착됨을 알았다. 우라늄 투과실험을 행한 결과 초기에는 membrane에 흡착되다가 최대 흡착을 이루면 평형이 될 때까지 우라늄이온이 아미드옥시 membrane을 통과하는데 그 속도 및 통과량은 선형적으로 증가하였으며 본 연구에서 제조한 A-AN-VP membrane은 희박용액으로부터 우라늄분리에 적합한 흡착막임을 알았다.

Abstract : Porous A-AN-VP membrane was prepared and the physical properties of samples were investigated by the experiment of pore volume and permeability to determine the adsorption/desorption characteristics of Uranium for the porous A-AN-VP membrane. The infrared spectra of AN-VP copolymer exhibited the characteristic absorption of amidoxime, i.e. -CN stretching vibration of the hydroxylamine at 2245 cm^{-1} , -CH₂ stretching vibration for bond at 2930 cm^{-1} . The pore volume of A-AN-VP of $1.05 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ was decreased by about 50% from that of AN-VP of $2.15 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$. Water permeability of the AN-VP was found to be much better than that of the A-AN-VP at constant suction pressure (25 kg/cm^2). Water permeability increased with time. The minimum immersion time to obtain equilibrium of desorption in 1N-H₂SO₄ observed to be 30 minutes. The transported uranium ion through the amidoxime membrane was investigated using a stirred batch dialyzer which consists of a pair of identical cylindrical cells. The membrane was interposed between the two cells. The amounts of uranium permeation through the A-AN-VP increased with time. The porous A-AN-VP exhibited excellent results with respect to adsorption rate and durability from dilute solution.

서 론

실 험

지구표면의 80%는 바다로 덮여있고 이 중에는 약 80여종의 원소가 포함되어 있다. 이들 중 우라늄은 3.3 ppb의 극히 저농도이나 해수전체로 볼 때는 약 46억톤의 막대한 양이 존재한다.¹ 그러나 해수 중에 존재하는 우라늄은 uranyl tricarbonate의 착음이온의 형태로 열역학적으로 매우 안정하기 때문에^{2~4} 이들을 분리하는데는 상당한 자본과 기술이 필요하다. 이 분야에 대한 지금까지의 연구 결과를 살펴보면 1950년경 영국에서는 무기화합물계 흡착제로서 함수산화티탄산(TiO₂ · H₂O) 흡착제가 우라늄분리에 가장 우수한 성질을 나타낸다고 보고한 바 있으나 이들 흡착제는 기계적 마모 저항 및 산에 대한 저항력이 낮은 단점을 지니고 있다.⁵

한편 유기계 흡착제로서 대표적인 것이 이온교환수지인데 이들을 이용한 우라늄의 분리를 위해서는 수지에 우라늄을 선택적으로 흡착할 수 있는 관능기를 도입해야한다. 지금까지 알려진 우라늄 선택흡착성 관능기는 아마이드옥심기이다. Egawa 등^{6~8}은 해수 중 우라늄 분리를 위하여 acrylonitrile-divinylbenzene(AN-DVB)계 구상공중합체를 합성한 후 아마이드옥심화하여 우라늄 분리 실험을 행한 결과 아마이드옥심기가 우라늄에 선택흡착성이 있다고 보고한 바 있으며, Sugasaki 등⁹은 아크릴로니트릴과 PVC 공중합체를 합성 아마이드옥심화시킨 후 바닷물로부터 우라늄 흡착시 흡착속도를 연구하였다. 또한 Huang 등¹⁰은 질산용액으로부터 우라늄 회수를 위해 이동담체인 bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid를 함유한 액막을 제조하여 그것들의 속도론을 연구 보고하였다.

본 연구에서는 acrylonitrile-vinyl phosphate(AN-VP) 공중합체를 합성한 후 아마이드옥심화하여 amidoximated acrylonitrile-vinyl phosphate(A-AN-VP) 공중합체를 합성한 다음 다공성 A-AN-VP membrane을 제조하고 다공도, 투수성 실험 결과와 시료의 pH 온도변화에 따른 우라늄의 분리 특성을 규명하였다.

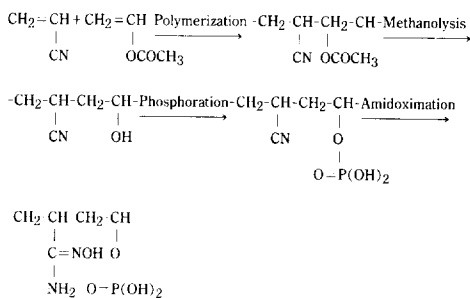
시약 및 기구. 본 실험에 사용한 시약으로는 acrylonitrile(AN), vinyl acetate(VA), hydroxylamine hydrochloride, ammonium persulfate, H₂SO₄, KMnO₄, hydroxylamine sulfate, sodium thiosulfate, uranyl nitrate 등의 일급 및 특급시약을 상용의 방법에 따라 정제 또는 그대로 사용하였으며 공중합체를 합성하기 위하여 냉각기와 질소치환이 가능한 장치가 부착된 삼구 플라스크를 사용하였다.

실험방법.

Acrylonitrile-Vinylacetate 공중합체(AN-VA)의 합성¹¹ : 환류냉각기 및 교반기가 장치된 1ℓ 삼구 플라스크에 0.32 mole AN 단량체와 0.035 mole VA 단량체를 475 ml 증류수에 녹이고 개시제로 0.46 mole 과황산칼륨 수용액 25 ml을 가하여 교반하면서 반응 온도를 80℃로 유지하고 질소기류 하에서 2시간 반응시켰다. 생성물을 냉각한 후 증류수로 여러번 세척하여 여과하고 50℃ 진공오븐에서 건조하여 공중합체를 제조하였다.

AN-VA의 인산화¹² : AN-VA의 시료 15 g을 메탄올 100 ml와 함께 반응기에 넣은 후 교반하면서 분액깔때기로 30% methanolic NaOH 50 ml를 30분 이상에 걸쳐 방울방울 떨어뜨린 후 30분간 더 80℃로 반응시켜 침전물을 여과한 다음 메탄올로 씻어 건조하였다. 이 시료 4.5 g에 50 ml dioxane과 phosphorus oxichloride 16 g을 가하면 HCl 가스가 나오면서 회색의 분말이 얻어지는데 이에 증류수를 가하면 생성물은 노랑색으로 변하며 이를 여러번 세척하여 40℃에서 진공건조하여 acrylonitrile-vinylphosphate 공중합체(AN-VP)를 합성하였다.

AN-VP의 아마이드옥심화¹³ : AN-VP를 아마이드옥심화하기 위하여 hydroxylamine hydrochloride 105 g과 NaOH 60g을 2ℓ 증류수에 녹여 pH 7로 조절한 후, 시료에 대해 20배의 hydroxylamine 수용액의 넣고 80℃에서 3시간동안 반응시켰다. 반응생성물을 아세톤을 용매로하여 24시간동안 속실험장치로 세척한 후 40℃ 진공오븐에서 건조하여 아마이드옥심화



Scheme 1. Preparation process of amidoxime containing membrane.

AN-VP(A-AN-VP)를 합성하였다.

다공성 AN-VP 및 A-AN-VP membrane의 제조 :
AN-VP 공중합체를 일정량의 DMF에 균일하게 용해시켜 제막용액을 만든 후 유리판 위에 제막용액을 일정한 두께로 펼쳐 진공오븐에서 건조시켜 필름을 만든 후 아미드옥심화를 시켰다. 또한 다공성 AN-VP 및 A-AN-VP의 각각 2g에 10 w% CaCl_2 MeOH 용액 10 ml에 상기 membrane 제조시 첨가하여 membrane을 만든 후 40°C 항온조에 넣고 CaCl_2 를 용출시켜 제조하였다.

Table 1. Measurement Conditions of ICP-AES

| | |
|--|---|
| Instrument : Jobin-Yvon (Model JY 38 plus) | |
| Software set parameter | |
| Wavelength | : 385.958 nm |
| Background | : No correction |
| Detector Voltage | : 60 miliseconds/step |
| Step size | : 0.001 nm |
| Number Measurements | : 3 |
| Reference Wavelength | : 193.026 nm |
| Operator set parameters | |
| Enterance slit width | : 35 μm |
| Exit slit width | : 35 μm |
| Slit height | : 10 nm |
| Argon flow rates | — Plasma : 14 ℓ/min — Nebulizer : 0.2 ℓ/min — Sheath : 0.05 ℓ/min |
| Pump rate | : 1 ml/min |
| Forward R. F power | : 1.6 Kw |
| Refracted power | : <5 watts |

FT-IR 스펙트럼 분석 : 공중합체의 구조를 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 FT-IR spectrophotometer를 이용하여 KBr법으로 스펙트럼을 분석하였다.

다공도 측정 : 시료의 공극률, pore volume과 평균 pore 반경을 측정하기 위하여 Model Quantachrome Autoscan-33 mercury porosimeter를 사용하였다.

투수성 실험 : 여러가지 membrane의 투수성을 알아보기 위하여 진공펌프가 장치된 Waters사의 250 ml micropore용 여과장치를 이용하여 시료를 고정시킨 후 통과되는 물의 양을 60분동안 측정하였다.

ICP-AES에 의한 우라늄 정량 : 탈착한 황산용액 중의 우라늄의 농도를 알아보기 위하여 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) 방법으로 Table 1과 같은 측정조건 하에서 실험을 행하였다.

우라늄 흡착 실험 : 합성한 아미드옥심 membrane의 우라늄 흡착 용량을 알아보기 위하여 pH, 온도 및 유량을 변화시키면서 인공 해수를 Table 2와 같이 제조한 후 회분식 공정으로 해수 2 ℓ 속에 0.1 g의 시료를 넣고 교반하면서 흡착실험을 행하였다.

Table 2. Preparation of Artificial Seawater

| Salt | Molecular Weight | Solution (g/dm ³) |
|---------------------------------------|------------------|-------------------------------|
| NaCl | 58.44 | 23.926 |
| Na ₂ SO ₄ | 142.04 | 4.008 |
| KCl | 74.55 | 0.738 |
| NaHCO ₃ | 84.01 | 0.196 |
| MgCl ₂ · 6H ₂ O | 203.33 | 10.831 |
| CaCl ₂ · 2H ₂ O | 147.02 | 1.519 |

탈착실험 : 시료에 흡착된 우라늄을 1N-H₂SO₄ 용액 내에서 2시간동안 행하였다.

A-AN-VP의 우라늄 투과실험 : 우라늄 이온의 투과 실험을 하기 위하여 자체 제작한 Fig. 1과 같은 용량 230 ml의 장치를 사용해서 아미드옥심 membrane을 통과하는 우라늄이온의 투과실험을 행하였다. Fig. 1의 투과장치는 그림에서 보는 바와 같이 두개의 동일한 실린더형 cell과 교반기 및 시료용액을 채취할 수 있는 시료채취구로 구성되어 있고 두개의 cell 사이에 단면적 2.5 cm²의 membrane을 끼워 넣을 수 있도록 되어 있다. 이 때 우라늄 용액의 농도는 100 g U/m³로 하였고 acetic acid/sodium acetate 완충용액으로 pH를 5.1로 조절하였으며 NaCl로 이온강도가 0.72 mole/l되게 조절한 후 일정한 시간 간격으로 cell로부터 시료를 채취하여 투과실험을 행하였다.

결과 및 고찰

IR 스펙트럼 분석. 합성물들에 대한 FT-IR스펙트럼 분석결과를 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 AN-VA 공중합체의 IR 특성을 보면 -CN의 특성피크가 2245 cm⁻¹에서 나타나고 σ결합의 CH₂에 의한 흡수대가 2930 cm⁻¹영역에서 비대칭 신축진동이, 1450 cm⁻¹영역에서는 굽힘운동이 나타나 있으며, 1738 cm⁻¹에서 C=O의 신축진동과 1200 cm⁻¹영역에서 C-O기의 흡수대가 나타나 있고, AN-VP는 970 cm⁻¹영역에서 PO₃H의 특성피크가 나타나 있으므로 인산화가 되었음을 알 수 있으며, AN-VP와 A-AN-VP는 3400 cm⁻¹부근에서 -OH기와 -NH₂기의 band가 넓게 형성되

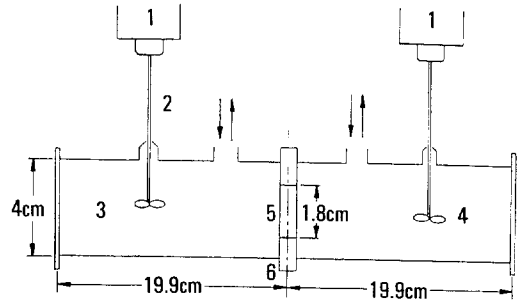


Fig. 1. Schematic of uranium ion permeability apparatus. 1. Motor, 2. Stirrer, 3. UO₂²⁺ cell(230 ml), 4. H₂O cell(230 ml), 5. Membrane, 6. Membrane holder.

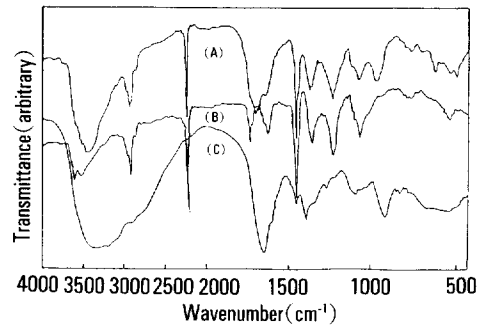


Fig. 2. FT-IR spectra of (A) AN-VP, (B) AN-VA, (C) A-AN-VP copolymer.

어 나타나고, 아미드옥심기인 -C=N- 및 =N-O-의 피크가 각각 1660 cm⁻¹과 920 cm⁻¹에서 나타나 있는 것으로 보아 아미드옥심화⁶⁻⁸가 되었음을 알 수 있었다.

다공도 측정. Fig. 3은 다공성 AN-VP membrane과 아미드옥심화한 membrane에 미세공적 분포를 알아보기 위하여 나타낸 그림으로 아미드옥심화에 따라서 미세공적은 감소하였는데 2.15 × 10⁻³ m³/kg에서 1.05 × 10⁻³ m³/kg으로 약 50% 정도가 감소하는 것으로 나타나고 있다.

투수성 실험. 각 시료의 투수성을 알아보기 위하여 진공펌프가 장치된 Waters社의 Model 719-42-11로 필터 크기는 직경 47 mm, 용량 250 ml micro-pore용 여과 장치를 사용하여 25 kg/cm²의 일정한 진공압을 유지하면서 시간에 따른 실험을 하였다.

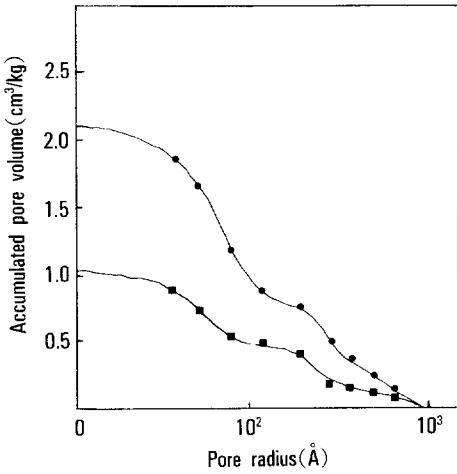


Fig. 3. Pore volume distribution of starting film and the amidoxime membrane. (●) AN-VP porous film, (■) A-AN-VP porous film.

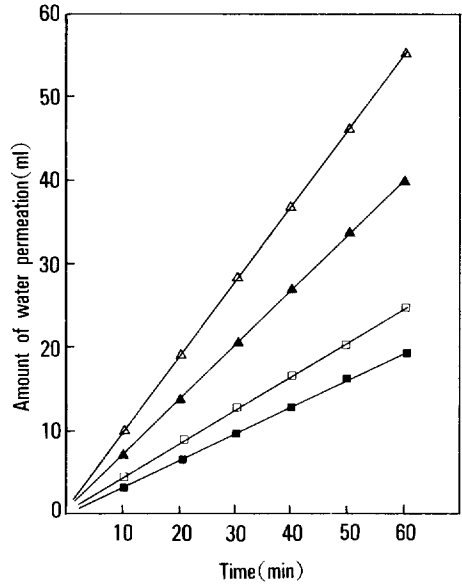
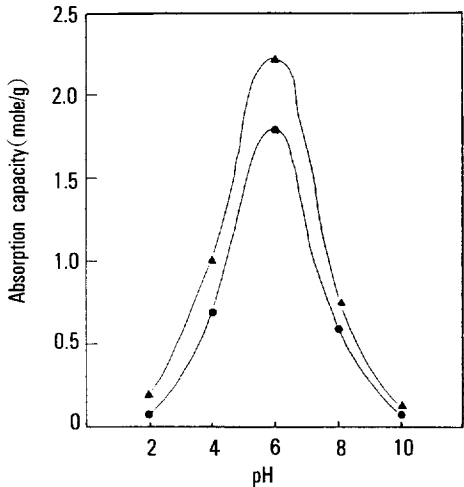


Fig. 4. Water permeability through membrane. (■) non-porous A-AN-VP, (□) non-porous AN-VP, (▲) porous A-AN-VP, (△) porous AN-VP.

Fig. 4는 투수시간에 대한 H₂O의 투과량에 대한 관계를 나타낸 것으로 시료 모두 시간이 증가함에 따라 H₂O의 투과량도 선형적으로 증가하는 현상을 알 수 있었다. 또한 다공성 membrane이 비다공성 membrane보다 투수량이 좋다는 결과를 얻었다. 그러나 다공성 AN-VP membrane 보다 다공성 A-AN-VP membrane의 투수량이 적은 것은 membrane이 아미드옥시화됨에 따라 미세공 면적이 적어지기 때문으로 생각된다.



우라늄 흡착 용량. 해수 중에는 3 ppb(0.003 mg/l) 정도의 대단히 낮은 농도의 Uranyl tricarbonate [UO₂(CO₃)₃⁴⁻] 착음이온이 용존해 있기 때문에 그 채취는 매우 곤란하며 특히 선택성이 큰 채취방법이 필요하다.¹⁴

우라늄 원자는 8배위로 선형의 UO₂²⁺기가 3개의 Bidentate carbonate기에 있는 6개 산소 원자가 불규칙하게 6각형을 이루며 평면 구조를 하고 있다. 이 착음이온은 해수 중에 가장 많이 존재하는 무기물 중의 하나로 4.85Å에 이르는 이온 반경을 가진 평면 구조이며 열역학적으로 대단히 안정하다.¹⁵

Fig. 5의 결과를 살펴보면 흡착량은 pH 6까지는 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었으며 pH 6에서 최대의 우라늄을 흡착하였다.

Fig. 5. Dependence of absorption capacity on pH of amidoxime membrane. (●) non-porous A-AN-VP, (▲) porous A-AN-VP.

이렇게 pH 6에서 최대의 우라늄 흡착량을 나타내는 것은 A-AN-VP membrane에 알칼리를 처리하면 시아노기에 가수분해를 일으켜 카르복실기에 우라닐 이온을 흡착하기 때문이라고 생각되었다.¹⁶⁻¹⁷ 한편

pH 4 이하와 pH 7 이상에서 우라늄 흡착량이 급격히 떨어지는 이유는 pH 4 이하에서는 산의 흡착에 의해 아미드옥심기의 제한된 분률이 해리되기 때문이며 pH 7 이상에서는 Uranyl mono-, di-, tricarbonat e와 같은 보다 안정한 착물 이온이 생성되기 때문이다. 이와 같은 원인은 J. Okamoto^{16~18} 등은 해수에 존재 가능한 우라늄 이온들의 물질수지식에 의해 고찰하였다.

우라늄 흡착시 온도의 영향. Fig. 6은 해수로부터 우라늄 흡착시 흡착량에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 실제 해수 온도와 유사하게 18~33℃까지 5℃의 차를 두어 1회분식 공정에 의해 실험한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 해수의 온도가 높아짐에 따라 우라늄에 대한 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있었으며 흡착 경과 시간이 하루 이전에 50% 이상이 일어나고 그 뒤로는 점차 증가 속도가 떨어져 5일이 지난 후에는 거의 일정한 흡착량을 나타내었다.

우라늄 탈착. 배치법에 의해 우라늄이 흡착된 A-AN-VP membrane의 탈착실험을 1N-H₂SO₄ 용액으로 우라늄의 탈착량과 탈착시간의 관계를 plot한 것이 Fig. 7이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 탈착시

간이 증가함에 따라 약 30분까지는 우라늄 탈착량이 급격히 증가하다 그 이후에는 거의 일정한 탈착량을 나타내었다. 따라서 본 연구 결과로부터 우라늄의 탈착시간은 최고 30분 이내에 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다.

우라늄 투과. 해수로부터 우라늄을 분리하기 위해 사용되는 membrane은 우라늄의 흡착뿐만 아니라 흡착평형이 이루어졌을 때 membrane을 통한 우라늄이온의 투과성도 고려해야한다. 본 연구에서는 우선 아미드옥심화 전의 AN-VP membrane에 우라늄의 흡착 유무를 확인하기 위하여 실험한 결과 100% 투과되었고 membrane은 전혀 흡착되지 않는다는 것을 확인하였다. 한편 A-AN-VP membrane의 투과성을 실험하기 위하여 자체 제작한 부피 230 ml의 cell 사이에 membrane을 끼워넣고 각각 cell의 pH 5으로 조절한 후 교반하면서 투과실험을 행한 결과 Fig. 8에 나타나 있다. 그림에서 보는 바와 같이 시간이 증가함에 따라 초기에는 우라늄이 투과하지 않고 membrane상에 흡착된다. 우라늄흡착이 최대가 되어 흡착평형이 이루어지면 우라늄이온은 막을 통과하여 이동하며 그 양은 시간이 지남에 따라 증가한다.

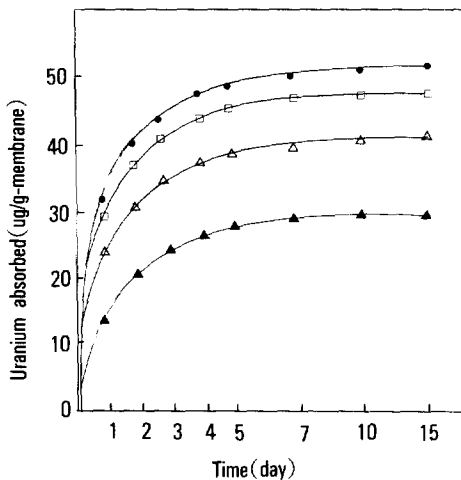


Fig. 6. Effect of temperature of seawater on adsorption of uranium in the batch process. (▲) 18°C, (△) 23°C, (□) 28°C, (●) 33°C.

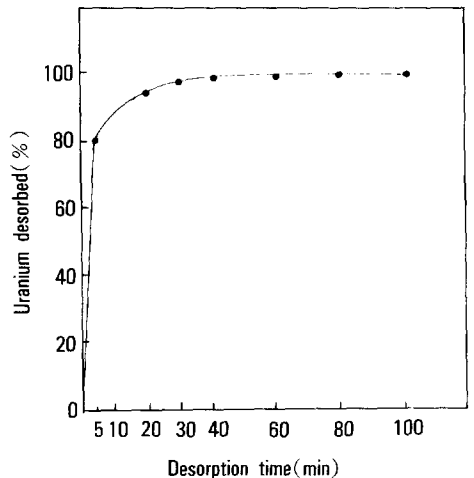


Fig. 7. Rate of desorption of uranium from the amidoxime membrane.

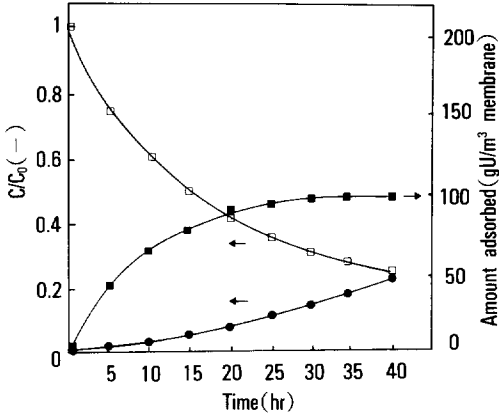


Fig. 8. Uranyl permeation through A-AN-VP membrane. (□) UO_2^{2+} , (●) H_2O .

결론

다공성 A-AN-VP membrane을 제조하여 다공성 측정, 투수성실험, 우라늄 투과성, 우라늄 흡착 및 탈착실험을 알아본 결과 다음과 같다.

1. Membrane의 투수성은 시간에 따라 선형적으로 증가현상을 나타내며, 비다공성 membrane 보다 다공성 membrane의 투수성이 더 좋은 결과를 얻어 공극률이 부여되었음을 pore volume 측정결과와 일치함을 알았다.

2. AN-VP 다공성 membrane을 이용하여 인공해수로부터 우라늄의 흡착실험을 행한 결과 pH 6에서 최대의 흡착량을 나타내었으며, 흡착시 온도가 증가하면 우라늄 흡착속도도 증가하였다.

3. 흡착된 우라늄은 1N- H_2SO_4 용액에 30분 이내에 100% 탈착됨을 알았다.

4. 우라늄 투과실험을 행한 결과 초기에는 membrane에 흡착되다가 최대 흡착을 이루면 평형이 될 때까지 우라늄이온이 아미드옥심 membrane을 통과하는데 그 속도 및 통과량은 선형적으로 증가하였으며 본 연구에서 제조한 A-AN-VP membrane은 희박용액으로부터 우라늄분리에 적합한 흡착막임을 알았다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 연구비(과제번호 : KOSEF 901-1005-025-21)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Uranium Resource Production and Demand, A. Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and International Atomic Energy, (1979).
2. *Chemiker-Zeitung*, Jahrgang, **107**, 6, 177 (1983).
3. R. Graziani, S. Bombiere and Forsellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2059 (1972).
4. M. Kanno and Ken Saito, 148, HIT-EL80-031 (1980).
5. H. Yamasita, Y. Ozawa, F. Nakajima and T. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 5, 1331 (1980).
6. 江川 博明, 前田 弘憲, 日化, **7**, 958 (1979).
7. 江川 博明, 原田 日路史, 首藤 健富, *ibid*, **11**, 1773 (1980).
8. 江川 博明, 原田 日路史, 野中 敬正, *ibid*, **11**, 1767 (1980).
9. K. Sugasaka S. Katoh, N. Takai, H. Takahashi and Y. Umezawa, *Sep. Sci. & Technol.*, **16**, 9, 971 (1981).
10. Ching-Tsven, Huang, Ting-Chia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1681 (1988).
11. D. W. Chaney, U. S. Patent 2,573,031 (1951).
12. G. C. Daul, J. D. Reid and R. M. Reinhardt, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1042 (1954).
13. S. S. Im, D. K. Kim, S. T. Noh, E. Y. Kang and D. W. Jeon, *Polymer(Korea)*, **14**, 257 (1990).
14. 三宅 哲也, 武田 邦彦, 池田 章彦, *表面*, **21**, 1, 21 (1981).
15. 須郷高信, 齊藤恭一, 山田眞治, 古崎新太郎, 岡本次郎 JAERI-memo 61-393, 日本原子力研究所 (1986).
16. K. Satio, S. Yamada, S. Furusaki, T. Sugo and J. Okamoto, *J. Mem. Sci.*, **34**, 307 (1987).
17. K. Satio and T. Yamaguchi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **19**, 2, 145 (1982).
18. T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaka, M. Seno and T. Itagaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983 (1986).