

Amidoxime형 수지에 대한 우라늄의 흡착

허광선 · 서길덕

부산대학교 화학공학과
(1990년 8월 4일 접수, 1990년 12월 12일 채택)

Adsorption of Uranium on Amidoxime Type Resin

Kwang-Sun Huh and Gil-Duk Suh

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea
(Received 4 August 1990 ; accepted 12 December 1990)

요 약

해수 우라늄 흡착제 개발과 공정의 기초 자료를 얻기 위하여 amidoxime기를 갖는 MR형 킬레이트수지를 가교도 변화에 따라 amidoxime형 수지를 합성하여 이 수지에 대한 물성, 우라늄의 흡착평형, 흡착능 및 흡착과정을 고찰하였다.

Amidoxime형 수지의 물성과 우라늄의 흡착능은 가교도 변화에 따라 영향이 있으며 RNH-17.5인 경우가 가장 우수한 흡착능을 보였다.

Amidoxime형 수지에 대한 우라늄의 흡착은 화학적 구조 뿐만 아니라 물리적 구조에도 영향이 있으며 흡착평형과 흡착과정은 각각 Freundlich등온식과 세공용적 확산율속과정으로 이 때의 Freundlich상수($1/n$)과 유효세공확산계수는 0.058-0.236, $0.17-1.266 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다.

Abstract—In order to develop an effective adsorbent for the recovery of dissolved uranium in seawater, the macroreticular acrylonitrile(AN)-divinylbenzene(DVB) copolymer beads were synthesized by suspension polymerization in the presence of toluene as diluent.

The macroreticular chelating resins(RNH) containing amidoxime groups with various degree of crosslinking were prepared by the reaction of AN-DVB copolymer beads with hydroxylamine in methanol.

The effect of degree of crosslinking on the physical properties, adsorption equilibrium, adsorptive ability and adsorption mechanism for uranium of amidoxime type resin(RNH) were investigated.

The chemical and the physical properties and adsorptive ability of uranium on amidoxime type resin were effected by various degree of crosslinking.

The adsorption of uranium on amidoxime type resin was not only effected by the chemical structure but also by physical structure. Equilibrium and mechanism of adsorption of uranium for amidoxime type resin were correlated with Freundlich equation and intraparticle diffusion controlling respectively and Freundlich constant($1/n$) and effective pore volume diffusivities were ranged of 0.058-0.236 and $0.17-1.266 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

1. 서 론

해수 중에 용존하고 있는 우라늄을 회수하기 위한 유기계 흡착제로서 1960년대에 이온 교환수지를 주체로 연구한 것 중 2,4-dihydroxyphenyl arsonic acid formaldehyde 수지가 양호한 우라늄 흡착성을 보인다고 보고되었으나[1], 이 수지는 해수 중에서 가수분해와 유독성인 As가 문제가 되어 실용화 되지는 못하였다. 그 후 유기계 흡착제에 관한 보고는 거의 없었으나 1975년 경부터 다시 연구되기 시작하여 현재 해수 우라늄에 대한 우수한 유기계 흡착제가 수종 개발됨에 따라 새로운 유기계 흡착제 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 우라늄을 회수하는 유기계 흡착제는 크게 4종류로 분류되는데 (1) amidoxime기 등과 같은 chelate를 형성하는 흡착제, (2) 18-Crown-6 등과 같은 대환상 화합물의 흡착제, (3) tanin산과 같은 자연계에 존재하는 특이한 배위자를 고정한 흡착제, (4) amino산, 단백질을 배위자로 고정한 흡착제 등이 있다.

이들 흡착제 중에서 amidoxime형 수지는 합성이 용이하여 구상, 섬유상 hollow fiber 등 여러 형태로도 제조할 수 있고 해수와의 접촉방법을 다양화할 수 있을 뿐만 아니라 흡착된 우라늄을 염산 혹은 황산으로 용이하게 탈리할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 현재 연구가 활발히 진행되고 있으며 data의 축적도 많은 흡착제이다.

Egawa 등[2-6]은 AN-DVB의 거대망상(Macroreticular; MR)형 공중합체를 amidoxime화한 수지는 우라늄에 대한 선택 흡착성이 우수하지만, 흡착속도와 수지 및 물과의 친화성이 낮다고 밝혔으며, 수지와 물과의 친화성을 개선하기 위하여 친수성 가교제인 tetraethyleneglycol dimethacrylate(4EGDM) ester를 사용하여 amidoxime형 수지를 합성한 결과, 흡착속도가 빠를 뿐 아니라, 이를 알칼리 처리하면 흡착속도가 현저히 증가한다고 밝히고 있다. 그러나 이 수지는 산 알칼리치리에 의한 용적 변화가 크다는 문제점과 산에 대하여 불안정하다는 단점을 가지고 있다.

또한 Omichi 등[7-13]은 amidoxime형 수지를 radiation-induced graft 중합법으로 합성하여 산에 대한 안정성과 우라늄에 대한 흡착성을 크게 향상시켰으며 Hirotsu 등[14-23]은 AN-DVB-4EGDM의 공중합체로 합성하고 이를 amidoxime화하여 이 수지에 대한 우라늄의 흡착속도를 측정하였으며, Suzuki 등[24]은 amidoxime형 수지에 대한 해수 중의 우라늄 흡착속도와 고정층에 의한 탈착속도를 수치적으로 해석하고 있다.

그러나 amidoxime형 수지의 가교도변화에 따른 물성, 우라늄의 흡착특성과 흡착 율속단계에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 해수 중의 용존 우라늄을 회수하는 우수한 유기계 흡착제 개발과 공정설계의 기초자료를 얻기 위하여 acrylonitrile(AN)과 divinylbenzene(DVB) 혼합액에 toluene을 사용하여 가교도변화에 따른 AN-DVB공중합체(RN)를 합성하여 이 공중합체를 hydroxylamine용액으로 amidoxime형 수지(RNH)를 제조하여, 가교도변화에 따른 물성, 우라늄에 대한 평형 흡착량, 흡착속도 및 흡착 율속단계를 고찰하고자 한다.

2. 이 론

흡착제의 세공내 흡착질의 이동은 유체 중의 농도 구배를 추진력으로 하는 세공확산과 세공벽에서의 흡착량의 구배를 추진력으로 하는 표면확산으로 진행된다. 여기서 입자 내 세공구조는 균일, 입자 내 세공에서의 축적은 무시, 입자 표면에서의 물질전달저항은 무시, 세공 내의 흡착질과 세공벽에서의 흡착질사이에 평형이 유지된다는 가정하에서의 양기구 중 세공확산이 지배적인 경우 회분계 내에서의 기초식은 다음과 같다[26].

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{D_{ep}}{\rho_p} \left(\frac{\partial^2 C_{Ar}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right) \quad (1)$$

초기조건과 경계조건은

$$t=0, 0 \leq r < R, C_{Ar}=0 \quad (2)$$

$$t=0, r=R, C_{Ar}=C_{Ao} \quad (3)$$

$$t>0, r=0, \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r}=0 \quad (4)$$

$$t>0, r=R, \frac{3 D_{ep} m}{R \rho_p} \left(-\frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right) = -V \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (5)$$

이상의 기초식을 푸는데는 q 와 c 의 관계가 있는 흡착 평형관계식이 필요한데 본 연구의 액상흡착에서는 Freundlich 등온식의 비선형 평형관계가 성립한다.

$$\text{Freundlich 등온식: } q_{Ax} = K C_{Ax}^{1/n} \quad (6)$$

식 (1)-(6)을 무차원화하기 위해 다음의 변수를 도입하면

$$\eta_A = \frac{C_A}{C_{Ao}}, \phi_A = \frac{q_A}{q_{Ao}}, \xi = \frac{r}{R}$$

$$\theta = \left(-\frac{C_{Ao}}{\rho_p q_{Ao}} \right) \left(-\frac{D_{ep}}{R^2} \right) t \quad (7)$$

식 (1)-(5)를 무차원화하면 다음과 같다.

$$\left(\frac{d\phi_A}{d\eta_A} \right) \left(\frac{\partial \eta_A}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial^2 \eta_A}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} \quad (8)$$

$$0 \leq \xi < 1, \theta = 0 \quad \eta_A = 0 \quad (9)$$

$$\xi = 1, \theta = 0 \quad \eta_A = 1 \quad (10)$$

$$\xi = 0, \theta > 0 \quad \left(\frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \eta_A}{\partial \theta} = -3 \left(1 - \frac{C_{A\infty}}{C_{A0}} \right) \left(\frac{q_{A0}}{q_{A\infty}} \right) \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} \quad (11)$$

$$\text{Freundlich 등온식: } \phi_A = \eta_A^{1/n} \quad (12)$$

앞에서 전개한 식 (8)-(11)을 식 (12)와 함께 Saul'yev 수치해법에 의하여 해석하여, 실험 결과와 회귀분석하여 구한 최적해로부터 세공확산계수 D_p 를 구한다.

3. 실험

3-1. AN-DVB 공중합체의 합성

용량 1l의 4구 플라스크에 환류 냉각기, 교반기, 온도계 및 질소 gas도입관을 장치한 반응기에서 acrylonitrile [Junsei Chem. Co. Ltd., AN]과 divinylbenzene [Wako Pure Chem. Ind., Ltd., DVB] 양을 변화시켜 일정량의 혼합액에 희석제로 toluene을 monomer의 80 vol%로 가한 후 중합 개시제인 benzoylperoxide [Junsei Chem. Co. Ltd., BPO] 1g을 가하여 용해시킨 후 분산조에 넣고 MR형 AN-DVB 공중합체를 현탁 중합법으로 합성하였다[3]. 분산조의 조성은 증류수 470 ml, gelatine 1% 수용액 30 ml, 황산나트륨 30 g 그리고 탄산나트륨 5 g을 사용하였다. 이 때 얻어진 MR형 구상 공중합체를 각 가교도 5, 10, 15, 17.5, 20 mol%을 각각 RN-5, RN-10, RN-15, RN-17.5, RN-20이라 명명하였다.

3-2. Amidoxime형 수지의 제조

Methanol로 hydroxylamine hydrochloric acid [Yakuri pure chem. Co. Ltd.]을 완전히 용해한 후 금속 나트륨으로 중화시켜 hydroxylamine용액을 제조하였다. 구상공중합체(RN) 1g에 hydroxylamine 용액 10 ml를 가하여 65°C에서 4시간 동안 교반하면서 amidoximation을 시켜 amidoxime기를 도입시켰으며, 반응 후 세척액에 hydroxylamine이 검출되지 않을 때까지 이온

교환수로 세척하여 80°C에서 24시간 온풍 건조시켜 흡착제로 사용하였다. 이 때 얻어진 수지를 RNH라 하며, 각 가교도별로 RNH-5, RNH-10, RNH-15, RNH-17.5, RNH-20이라 명명하였다.

3-3. Amidoxime형 수지의 물성 측정

구상공중합체와 amidoxime수지의 비표면적 밀도 세공용적측정은 Mercury porosimetry [Model MVP-1, Quantachrome, Co.], 원소분석은 CHN-Analyzer [Model CHN-600, LECO Co.], IR-spectra는 FT-IR spectrophotometer [Model IFS-45 BRUKER Co.]에 의해 측정하였으며 음이온 교환용량과 양이온 교환용량은 각각 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH 수용액을 사용하여 중화적 정법으로 행하였다.

3-4. 우라늄의 흡착

Amidoxime형 수지에 대한 우라늄의 흡착 평형 흡착속도 실험 및 우라늄의 농도분석은 전보[26]와 동일하며 해수에서 우라늄의 흡착량을 알기 위해 첨가 해수를 사용하였으며, 이 때 첨가 해수는 천연 해수에 적당한 양의 질산 우라늄을 첨가하여 흡착 평형 실험을 행하였다. pH 조절은 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH 용액으로 조절하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. Amidoxime형 수지(RNH)의 합성

최적 흡착성 수지를 제조하기 위하여 AN-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온 교환 수지에 많이 사용하는 benzoylperoxide를 개시제로 하는 수용액에서 현탁 중합법으로 합성하였다. 종래 연구에서 MR형 킬레이트 수지의 우라늄 흡착성능은 수지의 다공성, 도입된 amidoxime기의 양, 즉 MR형 공중합체 합성시 사용되는 용매와 용매량, 가교제의 종류, 가교제량 및 hydroxylamine과의 반응조건에 따라 큰 영향을 미친다고 보고되어 있다[3].

본 연구에서는 MR형 AN-DVB 공중합체 합성시 가교도의 영향을 고찰하고자 가교제로서 DVB, 기공형성제로서 toluene을 사용하여 MR형 AN-DVB 구상공중합체를 합성하였다. 이 공중합체에 methanol 중의 hydroxylamine용액을 사용하여 amidoximation을 시켰으며, 중합 mechanism는 Fig. 1과 같다. 이 때 얻어진 MR형 AN-DVB 공중합체(RN)는 백색의 구형 입자이었으며, amidoxime형 수지(RNH)는 엷은 황색이었다.

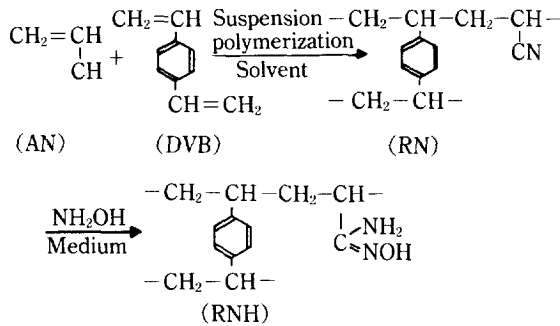


Fig. 1. Preparation of amidoxime resin.

Fig. 1에서 보면 MR형 공중합체에 있는 CN기를 hydroxylamine으로 amidoximation을 시킴으로서 RNH 중에 amidoxime기인 $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NOH} \end{array}$ 가 포함되어 있음을 알 수 있다. 이 amidoxime기가 우라늄 이온에 비공유 전자쌍을 제공하여 chelating되는 것으로 보고되어 있다 [22, 25, 27].

4-2. 흡착제의 물성

4-2-1. 비표면적, 밀도, 이온교환용량

각 amidoxime형 수지 32-48 mesh로 사용하여 물리적 특성치들은 측정하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 가교도가 증가함에 따라 비표면적, 세공용적 및 평균세공반경이 RNH-5를 제외하고는 감소하는 경향을 나타내며, RNH-5인 경우에는 다른 흡착제보다 훨씬 낮은 비표면적과 세공용적을 보이는 반면 평균세공반경은 아주 큰 macropore을 가짐을 알 수 있다. 여기서 RNH-5의 경우 가교제로서 사용된 DVB량보다 회석제의 양이 많아 회석제가 중합을 저지하기 때문에 비표면적이 다른 가교도에 비해 훨씬 적다고 추정할 수 있으며 중합계에서 회석제에 의한 중합의 저지효과를 극복하기 위해서는 가교도를 높임으로서 고분자 주쇄간의 강한 가교를 형성하여 비표면적을 상승시킬 수 있다. 따라서 가교도 RNH-10에 회석제 80 vol%인 경우가 가장 높은 비표면적을 나타냄을 알 수 있어 비표

Table 2. Composition of RN and RNH

Degree of cross-linking(mol%)	RN copolymer			Amidoxime resin		
	C	H	N	C	H	N
5	71.30	6.57	19.43	45.45	7.59	21.99
10	73.71	7.05	15.20	63.55	7.96	17.26
15	75.65	7.18	13.25	64.66	6.94	14.31
17.5	77.03	7.43	12.43	65.60	7.53	13.70
20	81.61	7.77	11.16	70.29	7.55	12.68

면적은 가교도와 회석제량에 관계된다는 것을 알 수 있다.

또한 가교도가 증가함에 따라 bulk density, apparent density, 진비중, 양이온 교환용량과 음이온 교환용량이 감소함이 보이며 여기서 양이온 교환용량이 음이온 교환용량이 음이온 교환용량보다도 큰 값을 가지며 RNH-10~RNH-17.5까지는 감소비율이 적음을 알 수 있다.

4-2-2. 원소분석

RN과 RNH에 대한 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. RN 중의 CN기의 함량과 RNH 중의 amidoxime기의 함량을 N기의 함량으로 추정할 수 있는데, Table 2에서 보면 RN과 RNH는 가교도가 증가함에 따라 N의 함량이 감소함을 알 수 있고, 동일한 가교도에서 RNH는 RN보다도 N의 함량이 큰 값을 가짐을 알 수 있는데, 이는 amidoxime화에 의한 증가라 볼 수 있다.

또한 RNH는 RN에 hydroxylamine과 반응했음에도 불구하고 N의 함량이 크게 증가하지 않았으며 가교도가 증가함에 따라 N의 함량이 감소한 것은 hydroxylamine과 반응시 가교결합에 의한 입체 장애와 RN의 단위용적당 hydroxylamine과 반응할 수 있는 CN의 양이 적기 때문이라고 생각된다.

4-2-3. IR spectrum

AN-DVB 공중합체, amidoxime형 수지의 구조와 amidoxime형 수지에 우라늄이 흡착된 것을 확인하기 위하여 적외선 분석을 행한 결과를 가교도 17.5 mol%에 대해 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보면 AN-DVB 공중합체와 amidoxime형

Table 1. Properties of amidoxime resins

Properties	S_p	V_p	r	ρ_b	ρ_p	C_a	C_c	S_p, g
Sample	(m^2/g)	(cm^3/g)	(\AA)	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(meq/g)	(meq/g)	(-)
RNH-5	10.99	0.134	488.8	0.792	0.716	3.05	4.01	1.245
RNH-10	91.22	0.450	197.8	0.743	0.513	2.15	2.78	1.166
RNH-15	67.89	0.313	184.6	0.729	0.594	2.09	2.62	1.176
RNH-17.5	69.71	0.304	174.7	0.712	0.584	2.01	2.57	1.152
RNH-20	66.30	0.244	147.4	0.698	0.596	1.04	1.72	1.042

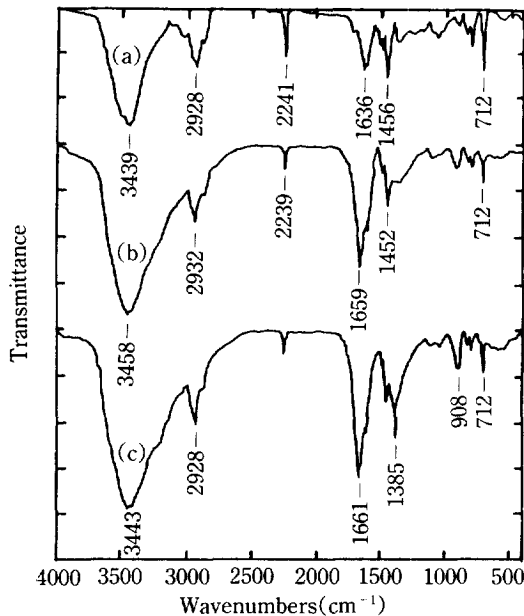


Fig. 2. Infrared spectra of AN-DVB copolymer(a), amidoxime resin before(b) and after uranium adsorption(c) (RN, RNH-17.5).

수지의 IR spectrum이 차이가 있음을 쉽게 확인할 수 있으며 이들 주요 특성 peak들은 712, 1450, 2240 및 2930 cm^{-1} 부근에서는 각각 치환기를 가진 benzene환의 내외각 진동, 방향족환의 C=C면내 골격진동, C≡N기의 신축진동과 CH₂의 신축운동을 나타내고 있다.

RNH인 (b)의 경우 2240 cm^{-1} 부근에 있는 C≡N peak가 AN-DVB 공중합체의 peak 보다 상당히 줄어든 것을 확인할 수 있는데, 이것은 C≡N기가 amidoximation이 되어 $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NOH} \end{smallmatrix}$ 로 되어졌음을 나타내며, 또한

amidoxime화가 되지 않은 C≡N기가 존재한다는 것을 알 수 있고, 900, 1650 및 3450 cm^{-1} 부근에서 새로운 peak들을 확인할 수 있는데 이들은 각각 amidoxime화가 된 NH₂기의 반대칭 신축진동, C=N기의 신축진동과 =N-O기의 신축진동을 나타내는데 이들로부터 amidoxime화를 입증해 주고 있다[15, 17, 20, 25]. Amidoxime형 수지에 우라늄을 흡착시킨 경우 908 cm^{-1} 부근에서 O=U=O 흡수 peak를 확인할 수 있으며 이것으로부터 우라늄이 chelating된 것으로 입증하며[23, 28], 1385 cm^{-1} 부근에서는 무기 질산이온인 NO₃⁻기가 확인되는데 이는 질산 우라늄용액을 amidoxime수지에 흡착시킨 후 완전히 세척하지 않아 잔존하고 있기 때

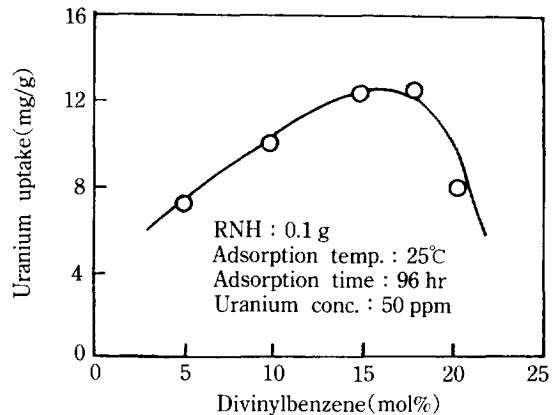


Fig. 3. Effect of degree of crosslinking on the adsorption of uranium.

문이라 여겨진다.

4-3. 흡착 평형

4-3-1. 가교도의 영향

가교도 변화에 따른 amidoxime 수지의 우라늄 흡착량과의 관계를 고찰하기 위하여 흡착온도 25°C에서 초기 우라늄 농도 50 ppm, 25 ml에 각 amidoxime수지 0.1 g을 넣고, 때때로 흔들면서 96시간이 경과한 후 우라늄의 흡착량을 측정한 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

Fig. 3에서 보면, RNH-15~17.5 mol%인 경우가 우라늄 흡착량이 최대인 반면 가교도가 낮은 RNH-5의 경우 Table 1, 2에서 보는 바와 같이 다른 RNH보다 amidoxime 함량이 많은데도 불구하고 우라늄 흡착량이 적음을 알 수 있다. 이는 가교도가 낮은 RNH-5의 경우는 amidoxime 함량은 많지만, 우라늄을 킬레이팅할 수 있는 적당한 세공을 가지고 있지 않을 뿐만 아니라 비표면적이 적기 때문에 흡착량이 적은 것으로 여겨지며, 또한 가교도가 높은 RNH-20의 경우는 MR형 공중합체에서 유도된 amidoxime형 수지는 기계적 성질의 우수함과 수용액 중에서 팽윤하는 경향이 클 것으로 생각되지만, 우라늄과 흡착할 수 있는 amidoxime 함량이 적어 우라늄 흡착량이 적은 것으로 추측된다.

우라늄을 선택적으로 회수하기 위한 amidoxime형 수지는 amidoxime의 함량과 수지의 다공성에도 큰 영향이 있어 가교도가 15~17.5 mol%로 조제한 것이 가장 우수한 흡착제임을 알 수 있으며 이는 Egawa[3] 등이 조제한 최적 가교도 16.2 mol%와 거의 같은 값이다. 따라서 amidoxime형 수지에 대한 우라늄의 흡착은 수지의 물리적인 구조 뿐만 아니라 화학적인 구조에도

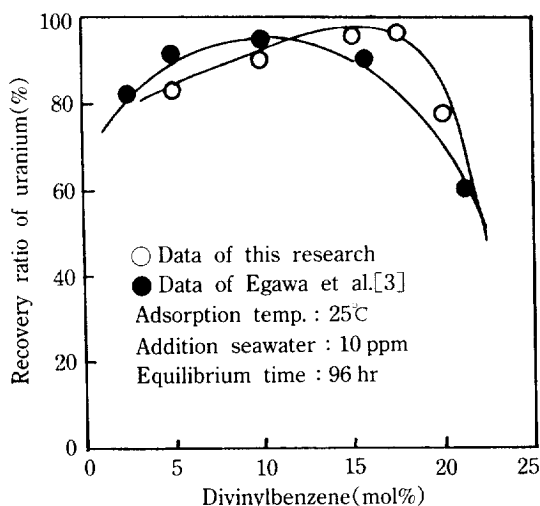
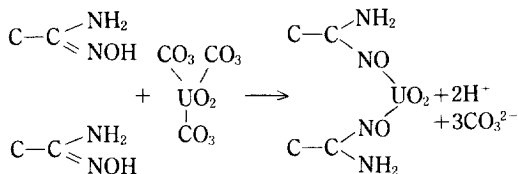


Fig. 4. Effect of degree of crosslinking on the adsorption of uranium.

영향이 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에는 천연 해수에 10 ppm의 질산 우라늄을 첨가시킨 첨가 해수로서 우라늄의 회수율을 고찰한 결과 가교도가 17.5 mol%인 경우 96%의 회수율을 보였으며, 이는 Egawa[3] 등이 연구한 가교도 10 mol%에서 94%의 회수율과 거의 같은 값을 알 수 있어, 이로부터 해수에서 우라늄의 흡착이 가능함을 제시하고 있다. Amidoxime기는 단독으로 킬레이트형기로서 작용하지 않고 amidoxime기 두 개에 각각의 oxime 산소의 단좌 배위에 의한 우라닐 이온과 착체를 형성하며, 해수에서 탄산 우라닐과 amidoxime기와의 킬레이트 반응식은 다음과 같은 킬레이트 착체로 형성한다고 알려져 있다 [22, 29].



4-3-2. pH의 영향

용액 중에서 일어나는 킬레이트화 반응은 여러 가지 인자에 의해서 영향을 받지만 그 중에서도 가장 중요한 인자는 용액의 pH이다. 이것은 수지분자사슬 중에 포함하고 있는 리간드와 금속이온과의 킬레이트화 반응이 pH에 의해서 크게 영향을 받기 때문이라 여겨져 pH 변화에 따른 우라늄의 평형흡착량을 Fig. 5에 나타내었

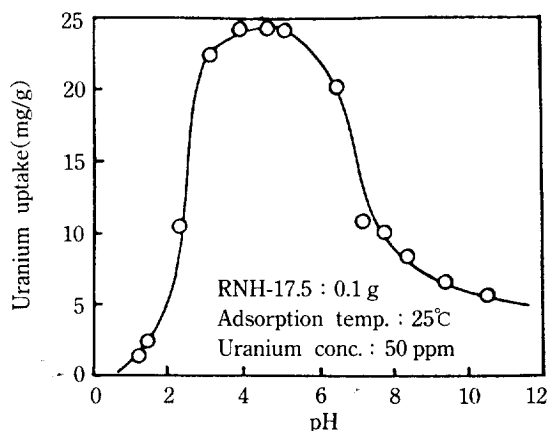


Fig. 5. Effect of the initial pH.

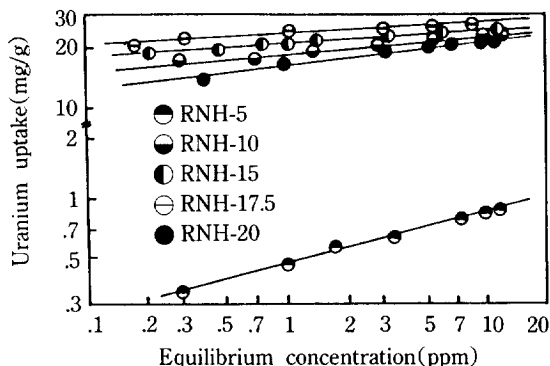


Fig. 6. Freundlich isotherm for various of degree of crosslinking.

다.

Fig. 5에서 보면 pH가 4.86일 때 가장 흡착량이 많으며, pH 1.5 이하인 경우와 pH 10 이상인 경우는 거의 흡착이 되지 않음을 알 수 있는데, 이는 질산 우라늄 용액 50 ppm에의 초기 pH를 조절하기 위하여 질산 우라늄 용액에 HCl과 NaOH를 첨가함으로써 우라늄 이온과 강한 배위 능력을 갖는 Cl^- 과 OH^- 기가 리간드를 교환하여 NO_3^- 이온 보다도 더 안정한 착물을 형성하기 때문에 낮은 pH와 높은 pH범위에서는 흡착량이 감소하는 것으로 여겨진다.

따라서 amidoxime형 수지에 의한 우라늄의 최적 흡착 pH는 HCl이나 NaOH를 첨가하지 않은 질산 우라늄 용액의 pH가 4.86일 경우가 가장 안정한 착물을 만든다고 볼 수 있다.

4-3-3. 흡착 등온식

가교도 변화에 따른 우라늄의 흡착 등온식을 Freund-

Table 3. Freundlich constants and uranium adsorption amount obtained from the experiments

	RNH-5	RNH-10	RNH-15	RNH-17.5	RNH-20
K	0.466	18.91	20.96	23.41	16.75
1/n	0.236	0.069	0.064	0.058	0.108
U-adsorbed(mg/g)	0.882	22.56	23.81	26.02	21.29

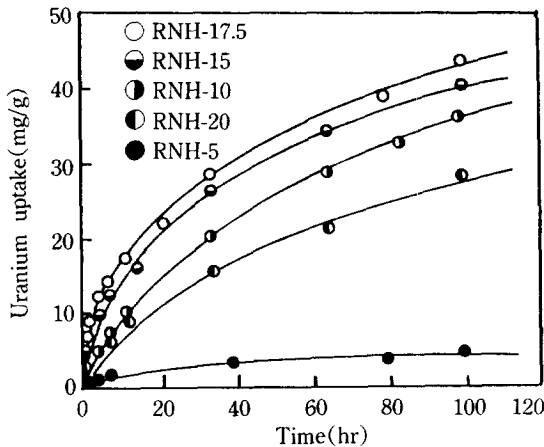


Fig. 7. Uranium uptake at various degrees of cross-linking.

lich 흡착 등온식에 따라 plot한 것을 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6에서 보면, 가교도에 관계없이 본 실험 범위 내에서는 Freundlich 흡착 등온식을 잘 만족함을 알 수 있으며, 이것은 Hirotsu 등[22], Suzuki 등[24] 및 Nakamura 등[30]이 밝힌 amidoxime형 수지의 해수 중에서 우라늄 흡착 평형 관계가 Freundlich 등온식을 따른다는 것과 일치하였다. 또한 Fig. 6에서 최소 자승 법으로 Freundlich 상수 K와 1/n을 구한 값과 amidoxime형 수지당 최대 우라늄 흡착량을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면 RNH-17.5인 경우 K값은 가장 크며, 1/n의 값은 가장 적은 값을 가짐을 알 수 있어 가장 흡착량이 많음을 알 수 있다.

4-4. 흡착속도

Amidoxime형 수지에 대한 우라늄의 흡착속도를 고찰하기 위하여 흡착 온도 25°C, 교반속도 500 rpm, 초기농도 50 ppm, 500 ml인 amidoxime형 수지 0.4 g을 사용하여 가교도와 입자의 크기를 변화시켜 회분 현탁 법으로 행한 결과를 시간 변화에 따른 우라늄의 흡착량에 대해서 각각 Fig. 7, 8에 나타내었다.

Fig. 7에서 보면 RNH-17.5>15>10>20>5 mol% 순

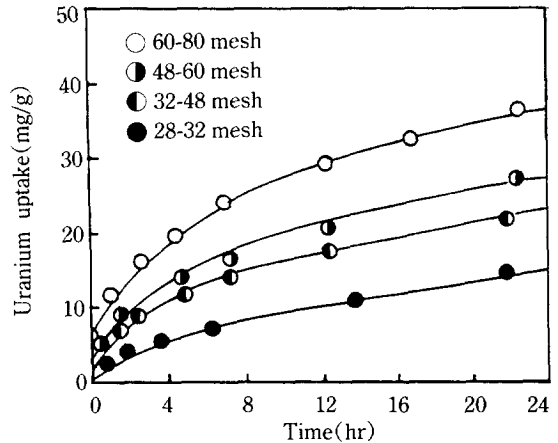


Fig. 8. Uranium uptake at various particle sizes.

으로 우라늄의 흡착량과 흡착속도가 증가함을 알 수 있어, RNH-17.5인 경우가 흡착 평형에서와 마찬가지로 흡착속도가 가장 빨라 우수한 흡착제임을 알 수 있다.

Fig. 8에서 보면 흡착제의 입경이 작으면 작을수록 우라늄의 흡착량이 증가하며 흡착제의 입경이 작을수록 흡착속도가 빠르다는 것을 알 수 있는데 이는 물질전달계수와 입자의 반경에 관계되는 것으로 여겨진다[30].

입경에 따른 물질전달계수의 영향을 고찰하기 위하여 다음식을 사용하여 물질전달계수를 구하였다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{mk_L S}{V} (C_A - C_{AR})$$

$$\text{초기 조건 } t=0, C_A = C_{A0}$$

$$t=0, C_{AR} = 0$$

윗식을 적분하여 초기 기울기로부터 구한 k_L 값은 28-32, 32-48, 48-60 및 60-80 mesh에 대해 각각 0.0904, 0.0767, 0.0698, 0.0426 cm/sec이었다. 이들 결과로부터 외부 물질전달계수는 입경이 증가함에 따라 증가하였는데 이는 입경이 크면 클수록 외부 물질전달저항을 적게 받는다는 것을 알 수 있고 또한 입자의 반경이 증가함에 따라 정상상태 농도에 도달하는데 요구되는 시간과 확산경로가 길기 때문에 흡착속도가 느리다고 생각된다. 따라서 macroporous 구조를 가진 amido-

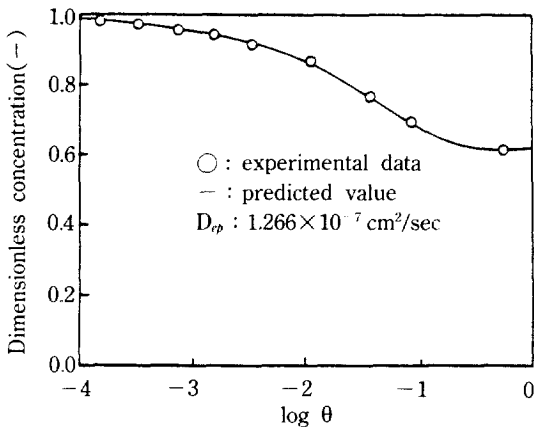


Fig. 9. Comparison of experimental data with simulated result for RNH-17.5.

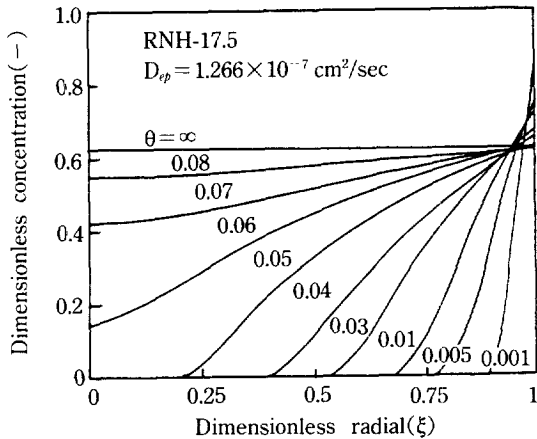


Fig. 10. Internal pore concentration profiles for dimensionless time.

xime형 수지에서 우라늄의 킬레이트화 반응이 일어나는 활성점에 도달하기 위해서는 입자의 반경이 작으면 작을수록 빨리 흡착되는 것으로 여겨지며 또한 고분자 기체 내에 가능한 많은 활성점과 확산경로가 적을수록 흡착속도가 빠르다는 것을 추정할 수 있다.

4-5. 확산 율속 단계의 결정

Amidoxime형 수지에 대한 우라늄의 흡착과정이 세공확산 율속인지를 결정하기 위하여 흡착속도 이론식을 수치계산하여 그 결과를 실험결과와 비교 검토하였다.

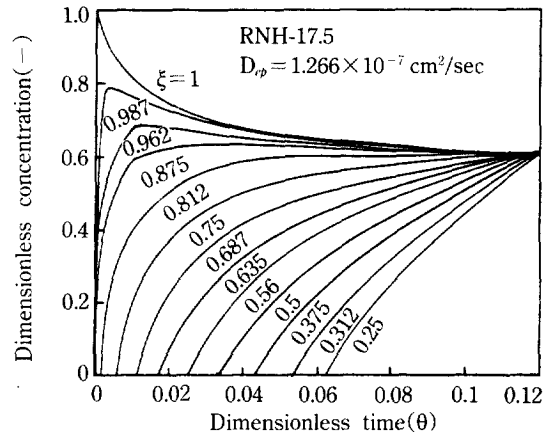


Fig. 11. Internal pore concentration profiles for dimensionless radial.

수치계산은 외부 경막 저항을 무시하고, 흡착속도식을 무차원화한 식 (7)-(12)들을 차분화하여 입자 내 분할수를 40으로 하고 입자 내 흡착량 분포 계산에 의한 Saul'yev법에 의해 computer programming으로 각 가교도별로 유효 세공확산계수를 결정하여 Table 4에 나타내었다.

Fig. 9에 amidoxime형 수지에 대한 우라늄의 흡착과정을 세공확산 율속인 경우의 수치계산 결과와 실험결과를 대표적으로 RNH-17.5에 대해서 도식한 결과 잘 일치함을 알 수 있다. RNH-17.5에서 D_p 가 $1.266 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 인 경우 우라늄이 amidoxime형 수지에 세공확산되어지는 과정을 여러 무차원 반경(ξ)에 대해 무차원 시간에 따른 농도분포를 Fig. 10에, 여러 무차원 시간(θ)에 대해 무차원 반경에 따른 농도분포를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 10, 11에서 보면 θ 가 증가함에 따라 농도분포의 기울기는 감소함을 알 수 있고 ξ 가 증가함에 따라 수치표면의 농도와 같아짐을 알 수 있다.

Table 4에서 보면 RNH-17.5인 경우 유효 세공확산계수가 $1.266 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로서 인공해수에서 amidoxime형 수지에 대한 유효 세공확산계수 $3.43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [31], 황산티탄으로 조제한 함수산화티탄의 유효 세공확산계수 $0.6 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [32], alkoxide 티탄으로 조제한 함수산화티탄의 최대값인 $2.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [26]의 값보다 적으며 Kanno 등[31]이 밝힌 인공해수에서 amidoxime형 수지에 대한 유효 세

Table 4. Effective pore diffusion coefficients of uranium into amidoxime resins

Degree of crosslinking	RNH-5	RNH-10	RNH-15	RNH-17.5	RNH-20
$D_p (\times 10^7 \text{ cm}^2/\text{sec})$	0.170	0.7306	1.158	1.266	0.665

공확산계수 $3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 Suzuki 등[24]이 밝힌 유효 세공확산계수 $6 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 값과 거의 일치한다.

5. 결 론

Amidoxime형 수지를 제조하여 가교도 변화에 따른 물성, 우라늄의 흡착성 및 흡속 단계를 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. AN-DVB 공중합체에 hydroxylamine의 반응으로 amidoxime기를 갖는 킬레이트 수지를 제조하였으며 가교도에 따라 amidoxime 수지 물성에 영향이 있었다.

2. Amidoxime형 수지에 대한 우라늄의 흡착은 수지의 물리적 구조 뿐만 아니라 화학적인 구조에도 영향이 있으며 RNH-17.5인 경우 가장 우수한 흡착능을 보였다.

3. Amidoxime형 수지의 우라늄 흡착거동 Freundlich 등온식으로 잘 표현되었으며, 이 때 K값은 20.96-23.42 $1/n$ 값은 0.058-0.065이었다.

4. Amidoxime형 수지에 의한 우라늄 흡착기구는 입자 내의 세공확산율속이며, 이 때 최대 유효 세공확산계수는 $1.266 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다.

NOMENCLATURE

C_A	: concentration of solute A in bulk solution [mg/ml]
C_{A0}	: initial concentration of solute A in bulk solution [mg/ml]
C_{Ar}	: concentration of solute in the pore volume at a distance [mg/ml]
$C_{A\infty}$: concentration of solute A in bulk solution at equilibrium [mg/ml]
C_c	: cation exchange capacity [meq/g]
C_a	: anion exchange capacity [meq/g]
D_{ep}	: effective pore diffusion coefficient [cm^2/sec]
K	: constant at Freundlich equation [-]
k_L	: external mass transfer coefficient [cm/sec]
n	: Freundlich constant [-]
m	: mass of adsorbent [g]
q_A	: mass of solute absorbed per weight of adsorbent [mg/g]
q_{A0}	: initial mass of solute adsorbed per weight of adsorbent [mg/g]
$q_{A\infty}$: equilibrium amount adsorbed at $C_{A\infty}$ [mg/g]
r	: distance in radial direction of particle [cm]
\bar{r}	: mean pore radius [\AA]
R	: radius of particle [cm]

S_p	: pore surface area per unit weight of adsorbent [m^2/g]
S_p, g	: pure specific gravity [-]
V	: volume of solution [ml]
V_p	: pore volume, per unit weight of adsorbent [cm^3/g]
ρ_b	: bulk density of particle [g/cm^3]
ρ_p	: apparent density of particle [g/cm^3]
η_A	: dimensionless concentration [$\frac{C_A}{C_{A0}}$]
ϕ_A	: dimensionless adsorbed amount [$\frac{q_A}{q_{A0}}$]
ξ	: dimensionless radial distance [$\frac{r}{R}$]
θ	: dimensionless time [$(\frac{C_A}{\rho_p q_0})(\frac{D_{ep}}{R^2})t$]

REFERENCES

- Davies, R. V., Kennedy, J., McLlroy, R. W., Spense, R. and Hill, K. M.: *Nature*, **203**, 110(1964).
- 江川博明, 原田日路史: 日本化学會誌, 958(1979).
- 江川博明, 原田日路史: 日本化学會誌, 1773(1980).
- Egawa, H., Nakayama, M., Nonaka, T. and Sugihara, E.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **33**, 1993(1987).
- Egawa, H., Nakayama, M., Nonaka, T., Yamamoto, H. and Uemura, K.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **34**, 1557(1987).
- Nakayama, M., Uemura, K., Nonaka, T. and Egawa, H.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **36**, 1617(1988).
- Okamoto, J., Sugo, T., Katakai, A. and Omichi, H.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **30**, 2967(1985).
- Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T. and Okamoto, J.: *Sep. Sci. Tech.*, **20**, 163(1985).
- Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T. and Okamoto, J.: *Sep. Sci. Tech.*, **21**, 299(1986).
- Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T. and Okamoto, J.: *Sep. Sci. Tech.*, **21**, 563(1988).
- Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T., Okamoto, J., Katoh, S., Sakane, K., Sugasaka, K. and Itagaki, T.: *Sep. Sci. Tech.*, **22**, 1313(1987).
- Bernido, C., Omichi, H., Katakai, A. and Okamoto, J.: *Sep. Sci. Tech.*, **23**, 35(1988).
- Omichi, H., Katakai, A. and Okamoto, J.: *Sep. Sci. Tech.*, **23**, 2445(1988).
- Hirotsu, T., Katoh, S. and Sugasaka, K.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983(1986).
- Hirotsu, T., Katoh, S. and Sugasaka, K.: *Sep. Sci. Tech.*, **21**, 1101(1986).

16. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Sukuragi, M., Ichimura, K., Suda, Y., Fujishima, M., Abe, Y. and Misonoo, T.: *J. Appl. Poly. Sic. part A*, **24**, 1953 (1986).
17. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Takai, N., Seno, M. and Itagaki, T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1970(1987).
18. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Takai, N., Seno, M. and Itagaki, T.: *Sep. Sci. Tech.*, **22**, 1725 (1987).
19. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Takai, N., Seno, M. and Itagaki, T.: *Sep. Sci. Tech.*, **22**, 2217 (1987).
20. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Takai, N., Seno, M. and Itagaki, T.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **36**, 1741 (1988).
21. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Takai, N., Seno, M. and Itagaki, T.: *Sep. Sci. Tech.*, **23**, 49 (1988).
22. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Takai, N., Seno, M. and Itagaki, T.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983(1986).
23. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Takai, N., Seno, M. and Itagaki, T.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1609(1986).
24. Suzuki, M., Fuji, T. and Tanaka, S.: Proceedings of International Meeting on Recovery of Uranium from Seawater, Tokyo Japan, 1(1983).
25. Colella, M. B., Siggia, S. and Barnes, R. M.: *Anal. Chem.*, **52**, 967(1980).
26. 徐吉德, 金鐘現, 許光善: *化學工學*, **28**, 303(1990).
27. Loureiro, J. M., Costa, C. A. and Rodrigues, A. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1115(1988).
28. 堀口博: “赤外吸光圖說總覽”, 三共出版(株) (1973).
29. 順郷高信, 岡本次郎: *化學工學論文集*, **13**, 795 (1987).
30. Nakamura, S., Mori, S., Yoshimuta, H., Ito, Y., and Kanno, M.: *Sep. Sci. Tech.*, **23**, 731(1988).
31. Saito, K. and Miyauchi, T.: *化學工學論文集*, **7**, 545 (1981).
32. Kanno, K.: *J. Atom. Energy Soc. Japan*, **23**, 36 (1981).