

특별강연 III

## Calix[4]arene crown ether 함유 지지형 액막을 이용한 세슘이온의 선택적 분리

김종국, 김종승\*, 설용건\*\*, 이근우\*\*\*, 오원진\*\*\*

건양대학교 화학공학과, 건양대학교 화학과\*, 연세대학교 화학공학과\*\*,  
한국 원자력연구소\*\*\*

## Selective Separation of Cesium Ion Using Supported Liquid Membrane Containing Calix[4]arene Crown Ether

Jong-Kuk Kim, Jong-Seung Kim\*, Yong-Gun Shul\*\*,  
Kune-Woo Lee\*\*\* Won-Zin Oh\*\*\*

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan 320-711, Korea

Department of Chemistry, Konyang University, Nonsan 320-711, Korea

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

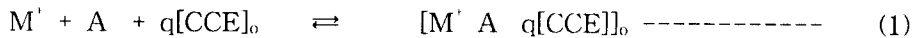
### 1. 서론

산업이 고도로 발달함에 따라 야기되는 환경오염의 심각성이 날로 더해가고 있다. 특히 원자력 관련시설중 핵연료 재활용 공정에서 발생하는 방사성 폐기물의 처리기술에 대한 개발이 무엇보다도 시급한 실정이다. 핵연료 재활용 조작은 고준위 및 중준위 방사능 액체 폐기물을 발생시키며 이러한 방사능 액체 폐기물의 주요핵종은 긴 반감기를 갖는 것들이다. 이러한 방사성 폐기물의 무해한 저장을 위해서 세계적으로 노력해 왔으며 고준위 폐기물은 유리화한후 심층매립을 하는 것이 가장 안전한 방법으로 고려되고 있다. 한편 중준위 폐기물의 처리는 작은 부피로 농축하기 위하여 이온교환, 화학적 침전 또는 증발공정에 의해 처리한 후 매립하나 이러한 처리에도 불구하고 활성, 비활성염으로 구성된 (주로  $[\text{NaNO}_3]$  4 mol/L,  $[\text{HNO}_3]$  1mol/L) 부피가 큰 농축물을 야기한다. 또한 이러한 농축물들은 actinides, strontium, cesium등 장반감기 핵종을 함유하기 때문에 처리 및 저장의 관점에서 고화전에 장반감기 핵종의 제거가 바람직하다[1]. 이러한 장반감기 핵종의 분리를 위한 방법으로는 액액추출, 화학적 침전법 또는 특정핵종에 대한 선택도가 높은 유기 리간드를 이용한 지지형 액막능이 있다[2-5]. 이렇게 분리, 농축한 장반감기 핵종은 단반감기 핵종으로 변화 시키거나 transmutation을 통해 비방사능종으로 변화시켜 무해화 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 세슘이온을 선택적으로 분리할 수 있는 Calix[4]arene crown ether류의 유기리간드를 합성[6]하고 이를 함유한 지지형

액막을 통해 알칼리 금속류에 대한 선택 분리능을 연구하여 방사능 액체 폐기물의 처리기술의 실용화를 위한 기초실험을 수행하였다.

## 2. 이론 및 실험

사용 유기리간드는 한국원자력연구소의 연구 지원으로 건양대학교 화학과 김중승교수에 의해 합성된 Calix[4]arene crown ether(CCE1)와 Calix[4]arene dibenzo crown ether(CCE2) 두종류를 사용하였고 그구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 이하에서 각각의 유기리간드는 CCE1과 CCE2로 명명한다. 유기용매로는 Chloroform, Toluene, Dodecane 및 2-nitrophenyloctyl ether(NPOE)를 사용하였다. nitrate 형태 및 picrate 형태의 Cesium 및 Sodium 이 투과이온으로서 사용되었다. 합성한 유기리간드와 알칼리금속간의 추출 평형 특성값 즉 분배계수(D), 추출 평형상수( $K_{ex}$ ) 및 반응 양론계수(q)를 얻기 위하여 Nitrate 형태의 경우에는 1mM 수용상 20ml, Picrate 형태의 경우에는 0.2mM 수용상 20ml와 유기리간드의 농도( 0.8 - 10mM)에 따른 동량의 유기상(Chloroform)을 32°C에서 혼합하여 추출 평형 실험을 행하였다. 지지형 막으로는 PP 다공성 고분자막 (Celgard 2400, Hoechst Celanese Co.)을 이용하였고 이 막의 평균 세공지름은  $0.04\mu m \times 0.12\mu m$ , 공극율은 41%, 막의 평균 두께는  $25.4\mu m$ 로 보고되어 있다. 이상에서 언급되지 않은 모든 시약은 A.R. 및 G.R급을 사용 하였다



$$K_{ex} = \frac{[M^+ A^- q[CCE]]_o}{[M^+]_a [A^-]_a [CCE]_a} \quad (2)$$

하첨자 a 와 o는 각각 수용상과 유기상을 의미하며 식 (2)의 추출 평형식과 식 (3)의 분배계수( $D_M$ )를 이용하여

$$D_M = \frac{[M^+ A^- q[CCE]]_o}{[M^+]_a} \quad (3)$$

$$\log\{D_M/[NO_3^-]_a\} = \log K_{ex} + [CCE]_o \quad (4)$$

양론계수(q) 와 추출평형상수( $K_{ex}$ )가  $\log \{D_M/[NO_3^-]_a\}$  대  $\log [CCE]_o$ 의 그래프에서 식 (4)을 이용하여 구해질수 있다.

## 2.1 지지액막을 이용한 투과실험

지지형 액막 실험장치는  $7.065\text{cm}^2$ 의 유효막면적을 갖는 막에 의해 원액층(250ml)과 탈리층(250ml)으로 구성된 두부분의 일반적인 투과셀로 이루어져 있다. 다공성 막의 세공에는 Lee 등[3]이 제시한 방법에 의해 유기리간드(CCE1과 CCE2)를 포함한 유기용매(Chloroform 과 NPOE)를 함침 시켰다. 양층의 수용액은  $32^\circ\text{C}$ 로 유지되었고 투과실험이 유기리간드의 종류 및 농도, 동반이온의 농도, 원액농도, 교반속도에 따라 수행되었다. 지지형 액막의 정상상태 투과공정은 식 (5)와 같이 묘사될 수 있다.

$$J = CP = - \frac{dC}{dt} \frac{V}{Q} \text{-----} \quad (5)$$

$$\ln(C/C_0) = -QPt / V \text{-----} \quad (6)$$

여기서  $J$  = 막투과플럭스,  $C$  = 시간  $t$ 에서의 원액층 금속농도,  $C_0$  =  $t=0$ 에서 원액층 농도,  $V$  = 원액층의 부피,  $Q$  = 막면적이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 추출 평형

Cesium picrate 와 cesium nitrate 수용상 각각을 추출제(CCE1 또는 CCE2)를 함유한 유기상(chloroform)과 혼합한 추출 평형 실험결과를  $\{D_M/[anion]_0\}$  대  $\log [CCE]_0$  그래프로 Fig. 2 및 Fig. 3에 각각 나타내었다. Cesium picrate의 경우는 기울기가 정확히 1이되어 두 추출제 모두 cesium 이온과의 반응 양론계수( $q$ )가 1임을 나타내었다. 그러나 cesium nitrate의 경우는 분배계수( $D_M$ )가 CCE1의 경우는 0.17 - 0.24, CCE2의 경우는 1.7 - 1.8로 추출제 농도(0.8 - 10mM)에 관계없이 일정한 것으로 나타났다. 이는 공수송 이온인 nitrate의 극성이 유기상에서 그 염의 낮은 용해도를 나타내기 때문으로 사료된다. Fig. 4에는 수용상의 산도( $\text{HNO}_3$ )에 따른 분배계수를 나타내었다. 그 결과는 피드상의 산도가 세슘이온의 추출 효율에 중요한 변수중의 하나라는 것을 보여주면서 4 M  $\text{HNO}_3$ 에서 최대의 추출효율을 보여주고 있다. 4 M 이상의 산도에서는 분배계수의 감소가 나타났는데 이는 추출제인 CCE1에 의한  $\text{HNO}_3$ 의 경쟁적 추출 및 고농도의 산도에서 세슘이온의 평균활동도계수의 저하때문으로 사료된다. Toluene과 dodecane 같은 비극성 용매에는 추출제가 녹지않아 전혀 추출효과가 나타나질 않았다.

### 3.2 지지형 액막을 통한 추출실험

3.2.1 교반속도의 영향, 추출제 [CCE1] 농도의 영향, 추출상 세슘이온 농도의 영향, 동반이온농도의 영향에 따른 SLM 투과실험을 행하여 투과계수를 구하

었다.

### 3.2.2 추출제의 세슘이온에 대한 선택도 실험

Fig. 5,6에 두 추출제 CCE1 과 CCE2를 이용한 투과실험 및 sodium nitrate에 대한 선택도 실험결과를 나타내었다. 두 추출제 모두 sodium 이온에 대한 세슘 이온의 선택도는 대단히 높은 것으로 나타났다. 추출제 CCE1의 투과계수는 0.42 cm/hr 였고 추출제 CCE2의 투과계수는 0.27 cm/hr 였다. 분배계수는 CCE2가 CCE1에 비해 높음에도 불구하고 CCE1의 투과계수가 높게 나타난 것은 CCE2의 분자량이 커서 확산속도가 낮고 또한 CCE2와 cesium 이온의 안정한 complex 형성은 탈리 반응속도를 낮추기 때문으로 사료된다.

## 4. 참고문헌

1. J. P. Shukla, A. Kumar and R. K. Singh : *Radiochimica Acta*, 57, 185(1992)
2. Lonsdale, H. K. : *J. Memb. Sci.*, 10, 81(1982)
3. Lee, K. H., D. F. Evans and E. L. Cussler : *AICHE J.*, 24, 860(1978)
4. C. Hill, J. F. Dozol, V. Lamare, H. Rouquette, S. Eymard and B. Tournois : *J. Inclu. Pheno. and Mole. Recog. in Chemistry*, 19, 399(1994)
5. Elhassadi, A.A. and Do, D. D. : *Sep. Sci. Tech.*, 21, 267, 285(1986)
6. J. S. Kim, A. Ohki, M. H. Cho, J. K. Kim, D. Y. Ra, N. S. Cho, R. A. Bartsch, K. W. Lee and W. Z. Oh : *Bull. Korean Chem. Sci.*, 18(9), 1014 (1997)

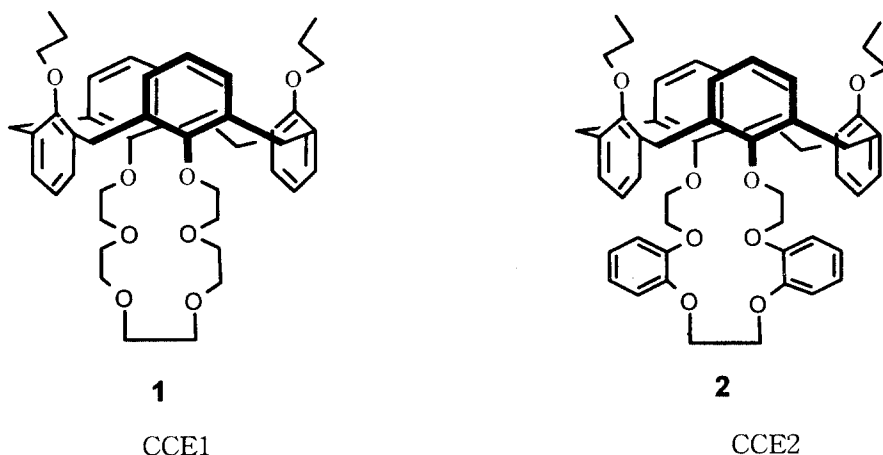


Fig. 1 Structural diagram of CCE1 and CCE2

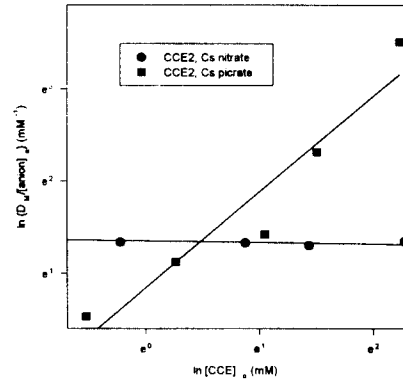
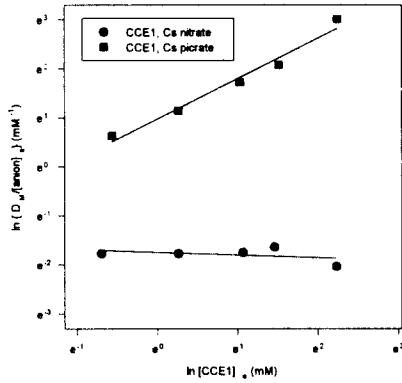


Fig. 2 Plot of  $\ln \{D_M/[anion]_a\}$  vs  $\ln [CCE1]_0$  Fig. 3 Plot of  $\ln \{D_M/[anion]_a\}$  vs  $\ln [CCE2]_0$  for extraction of cesium picrate and cesium nitrate, Diluent : Chloroform

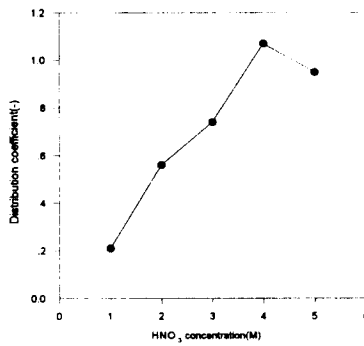


Fig 4. Effect of nitric acid concentration on distribution coefficient of Cs ion using  $[CCE2] = 9 \text{ mM}$ , diluent : chloroform

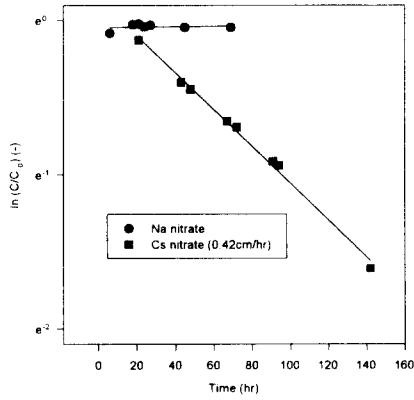


Fig. 5 Semilogarithmic plot of Cs and Na permeability as a function of time(hr), through a SLM : [CCE1] = 30mM, Feed : [M<sup>+</sup>] = 1 mM and [HNO<sub>3</sub>] = 4 M, Strip : deionized water, rpm : 450, Diluent : NPOE

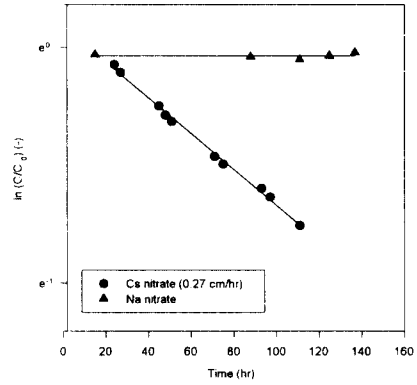


Fig. 6 Semilogarithmic plot of Cs and Na permeability as a function of time(hr), through a SLM : [CCE2] = 30mM, Feed : [M<sup>+</sup>] = 1 mM and [HNO<sub>3</sub>] = 4 M, Strip : deionized water, rpm : 450, Diluent : NPOE