

# 하이드록실 아민으로 처리한 아크릴 섬유의 우라늄 흡착특성

진 영 길 · 이 정 숙

경상대학교 자연과학대학 의류학과

## Adsorption Properties of Uranium on Acrylic Fibers Treated with Hydroxylamine

Young Gil, Chin. Jung Sook, Lee

Dept. of Clothing and Textiles, College of Natural Science,  
Gyeongsang National University  
(1990. 3.2 접수)

### Abstract

Fibrous adsorbents containing amidoxime group which make chelate complexes with uranyl ions are studied for the recovery of uranium from sea water. Acrylic fibers are used as base polymer. The adsorption properties of uranium are carried out to examine pH effect, concentration dependence, adsorption rate, separation, and chelate complex.

The results obtained are as follows;

1. Metal capacity of U (VI) ion is in the range of pH 2~10.
2. Amidoxime group-containing fiber recover U (VI) ions existed in sea water or waste water in extremely small quantities.
3. Using amidoxime group-containing fiber Cu (II) and U (VI) are separated with each other in dilute nitric acid solution (pH 2.3).
4. U (VI) chelate complexes are conformed by tridentate ligands, which are coordinated with one nitrogen and two oxygens onto amidoxime group-containing fiber.

### I. 서 론

해수중에 존재하는 우라늄은 3.4 ppb의 농도로서 극히 낮은 농도이지만 지역에 따라 큰 차이없이 녹아있기 때문에 해수중에 녹아있는 우라늄의 총량은 40억톤에 달하며, 육지의 경제성있는 매장량에 비하여 1,000배가

넘는 막대한 양으로써, 거의 대부분 탄산 우라닐 음이온  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 으로 존재하며, 이 착이온의 생성상수는 극히 커서 주위여건에 따라 pKa값이 20.7~23.0에 달하고 있다<sup>1)</sup>. 해수중의 우라늄을 회수하기 위해서는 해수의 pH인 7.6~8.3에서 우라늄과 착물을 형성할 수 있는 충분히 큰 생성상수를 갖는 리간드 화합물이 필요하며 해수에서 우라늄외의 다른 공존금속들에 의하여 방해받지 않는 선택성등이 필히 요구되고 있다<sup>2-3)</sup>. 이러한 목적에 맞는 무기계 및 유기계의 흡착제를 개발하려는 많은 연구<sup>7-13)</sup>가 계속되어 왔는데, 그중에서 아미도 옥

이 연구는 1989년도 문교부 학술연구조성비 지원에 의하여 이루어진 것임.

형 킬레이트 수지는 우라늄 이온에 대한 흡착능이 어날 뿐만 아니라, 희귀금속의 회수 및 재활용, 핵발전소 폐기물처리, 방사동위원소의 분리까지 그 이용도가 확장<sup>4-6)</sup>되고 있다. 아마도 옥심형의 섬유는 섬유상의 폴리아크릴로니트릴로부터 직접 합성될 수 있어 해수 우라늄 추출에 가장 유리한 킬레이트 수지로 인정되고 있다. 이러한 섬유상 흡착제의 개발연구는 L. Astheimer<sup>14)</sup>의 선형적 연구를 중심으로, 최근 일본에서 많은 연구<sup>15-18)</sup>이 있다.

본 연구에서는 아마도옥심화된 아크릴 스테플 및 필라트를 흡착제로 하여 우라늄(VI) 흡착에 있어서의 pH의 영향, 농도의존성, 우라늄첨가 해수로 부터의 흡착속도, Cu(II) 및 우라늄(VI)의 분리, 착물형성등을 검토하여 아마도옥심화된 섬유상 흡착제에 대한 우라늄 흡착특성을 규명하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 흡착제

시약은 분석용의 순도 99%인 Fluka특급 Uranyl nitrate-6-hydrate  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 을 사용하고, 흡착제로는 amidoxime (AO)화<sup>19)</sup>시킨 아크릴스테플 및 밀라멘트 처리물을 사용하였다.

### 2. 우라늄 흡착실험

흡착의 pH의존성에 대한 실험은 질산우라늄을  $5 \times 10^{-4}$  M의 농도로 하여 Britton-Robinson완충용액으로 pH를 조절한 우라늄 용액 50 ml에 AO화 시료 0.1g을 넣고, 25°C에서 24시간 교반하여 처리후, 시료를 글래스 필터로 걸러낸 여액중에 남아있는 우라늄 농도를 측정하여 흡착량을 구하였다.

흡착의 농도의존성에 의한 실험은 pH 4.5로 조절한  $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$  M의 우라늄용액 100 ml에 AO화 시료 0.2g을 넣고, 30°C에서 24시간 교반처리한 후 시료를 걸러낸 여액중에 남아있는 우라늄의 농도를 측정하여 흡착량을 구하였다.

흡착속도의 측정은 삼천포 노산공원 앞 바다에서 채취한 해수를 모래로 여과하고, 1,000 ppm의 질산우라늄 stock solution을 사용하여 천연해수에 소정량 첨가하고 묽은 탄산나트륨 용액으로 pH 8.1로 조절한 부화해수(enriched sea water) 1ℓ를 2ℓ의 비이커에 넣고 자

석 교반기를 가동하여 충분히 pH가 8.1로 유지되도록 한 후, AO화 시료 0.5g을 투입하는 시각으로부터 소정 시간별로 10 ml씩 채취하여, 이 용액중의 우라늄 농도를 측정하여 소정 시간별로 우라늄의 흡착량을 구하였다.

### 3. Cu (II) 및 U (VI)의 분리

AO화 91.9%의 아크릴 스테플을 내경 0.6 cm의 파이프 유리관에 채우고  $1 \times 10^{-3}$  M HCl → 탈이온수 →  $1 \times 10^{-3}$  M NaOH → 증류수의 순으로 충분히 세척한 후,  $5 \times 10^{-3}$  M의  $Cu(NO_3)_2$  및  $UO_2(NO_3)_2$ 의 혼합용액을 암모니아수로 pH 4.5되게 조절하고 0.2 ml를 취하여 섬유상단에 흡착시켰다. pH 2.3 또는 pH 2.5의 질산용액으로 천천히 용리하여, 용출액 중의 Cu(II) 및 U(VI)를 정량분석하였다.

### 4. 분석방법

미량 우라늄의 UV분석방법으로서 Arsenazo III에 의한 비색법<sup>20)</sup>으로 분석하였다. 즉 5 ml의 시료 용액을 25 ml의 메스플라스크에 취하고 60% 과염소산 13 ml, 10% 염산히드라진 용액 1 ml을 가한 후 탈이온수로써 약 20 ml되게 하고, 잘 흔들어 혼합시킨 다음, 실온으로 될 때까지 방냉하고 0.2% Arsenazo III용액을 정확히 2 ml 가하고 탈이온수로써 25 ml되게 하였다. 이 용액의 일부를 셀에 취하여, 우라늄을 첨가하지 않은 점 이외에는 전술한 방법과 똑같은 방법으로 조제된 Blank용액과 대조하면서 655 nm에서의 흡광도를 측정하여 우라늄의 농도를 구하였다. 이때 사용한 분광광도계는 Shimadzu UV-3100이며, 검량선은 99.8% Uranium oxide ( $U_3O_8$ )을  $100 \mu g U_3O_8/ml$ 로 조제한 표준용액으로부터 작성하였다. Cu(II)의 정량은 원자흡광법으로 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 우라늄 흡착의 pH 및 농도의존성

아크릴 섬유가 AO화 되면 diamine의 염기성을 나타낼 것으로 예상되므로 강산성 용액에서는 양성자화 되어 다른 양 이온을 흡착하기 어려운 것으로 생각된다. 그러므로 AO화된 아크릴 섬유에 우라늄 이온이 흡착가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH변화에 따른 우라늄의 흡착특성을 조사하였다. 즉 Fig. 1에서 알수 있는 바와 같이 pH 2 이하에서는 우라늄을 거의 흡착하지 못하여,

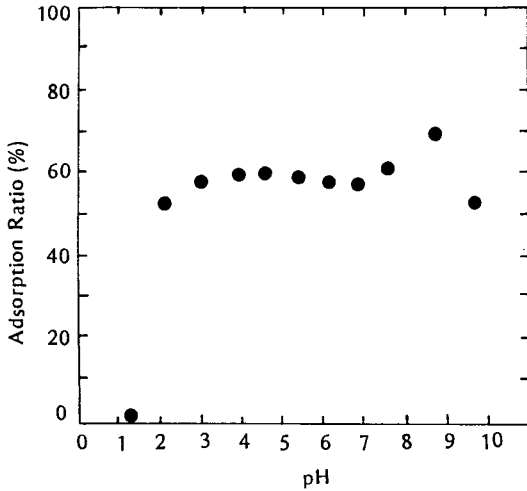


Fig. 1. U(VI) adsorption ratio versus pH in aqueous solution.

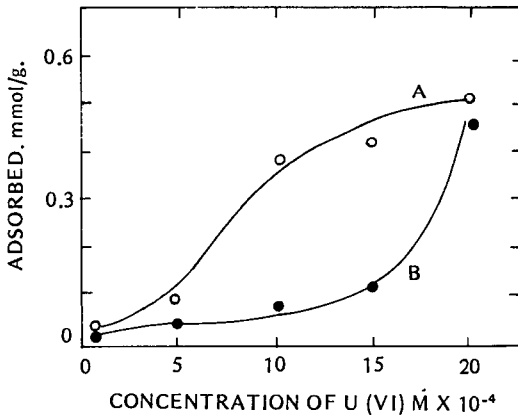


Fig. 2. Adsorption ratio versus pH in aqueous solution. A; AO 91.9% Acrylic staple. B; AO 80.5% Acrylic filament.

pH 2~10사이에서 53~71%의 흡착율을 보였으며, pH 8.9에서 최대로 흡착되는 것을 알 수 있다. 이것은 해수의 pH가 pH 7.6~8.3인 것<sup>21)</sup>을 감안하면, 해수 우라늄의 회수에 적합한 리간드를 가진 흡착제로 평가될 수 있다.

U(VI)의 등온흡착에 대한 농도의존성을 Fig. 2에 보였다. 즉 묽은 용액에서는 흡착이 잘 되지 않으나, 농도가 증가할수록 흡착이 증가하는 경향을 보이고 있다.

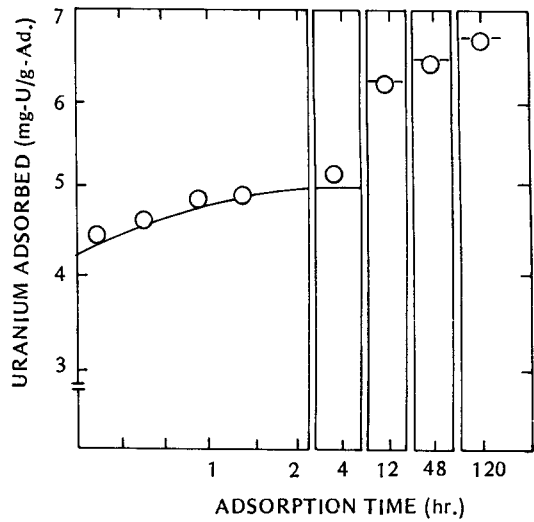


Fig. 3. Adsorption rates of amidoximed acrylic fiber. Test condition; Adsorbent 300 mg. Enriched sea water 1.0 L. Initial uranium conc., 1 mg. - U L. Temp. of sea water, 25°C.

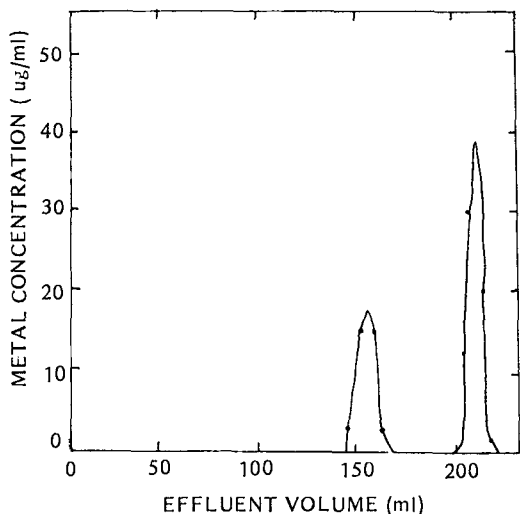
$5 \times 10^{-4}$  M이상의 U(VI) 농도에서는 U(VI)에 대한 AC 화 아크릴 섬유의 흡착능이 급격하게 증가되는데 이러한 경향은 AO화 스테이플이 AO화 필라멘트에 비해 더 뚜렷하다. 이것은 시료로 사용한 스테이플과 필라멘트의 섬도차에 기인되는 것으로 섬도가 적은 스테이플의 경우 섬유내부로 U(VI)의 확산이 더욱 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

### 2. 흡착속도

해수에 우라늄을 첨가한 부화해수로 부터의 흡착속도를 조사한 결과는 Fig. 3과 같으며, 4시간 후의 흡착량이 전 우라늄 흡착량의 1/2에 도달하였다. 120시간 후의 흡착량은 흡착제 1g당 6.8mg의 U(VI)이 흡착된다.

### 3. Cu (II) 및 U (VI)의 분리

기존의 양, 음이온 교환수지는 흡착용량이 크고 사용 가능한 산도 범위가 넓어, 이들을 이용한 양이온 또는 음이온의 분리법은 용매 추출법과 함께 분리분야에서 대단히 중요하다. 그러므로 아미도옥심화 아크릴 섬유흡착제의 금속이온의 분리능을 검토하기 위하여 Cu(II) 및 U(VI)의 혼합 금속이온용액으로부터 분리하여 보았다.



**Fig. 4.** Elution cues for Cu (II)-U (VI) mixtures.  
 Colum; 0.6×5 cm, Ao 91.9% Acrylic fiber.  
 Eluent; Nitric acid (pH 2.3).  
 Elution Rate; 9 ml/hr.

즉 천이금속(transition metal)의 경우는 pH 4 이상에서는 큰 흡착도 때문에 물 또는 유기용매를 사용하여, 이들을 용리하기는 어렵다. 그러므로 적절한 용리액으로서 pH 2.3의 질산용액을 용리액으로 선택하여 분리한 결과는 Fig. 4와 같다. Cu(II)는 140 ml 이후부터 용출되어 160 ml에서 피이크가 생기며, 우라늄(VI)은 200 ml 부터 용리되기 시작하여 210 ml에서 피이크를 이루고 230 ml 이내에서 전량 용출되어, Cu(II), U(VI)의 순으로 용리됨을 알 수 있다. 이러한 순서는 이들 금속이온과 아마도옥심기 사이에 형성된 착물안정도의 크기와 관계되며  $UO_2L^{2+}$ 의 안정도 상수(stability constant)가  $CuL^{2+}$ 의 안정도 상수보다 크기 때문인 것으로 생각된다<sup>22)</sup>.

**4. 우라늄착물**

우라늄 용액중에서 아마도옥심화된 섬유상 흡착제는 착물을 형성하여 증색되는데, 우라늄의 농도가 전할 경

**Table 1.** Infrared frequencies of  $UO_2$  (II) adsorbing amidoximed fibers

No.	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Transmittance (%)	No.	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Transmittance (%)	
A	1	3430	63.9	2	1650	63.2
	3	1389	61.2	4	900	62.8
	5	717	65.9	6	417	65.9
	7	396	66.7	8	372	67.0
	9	348	66.9			
B	1	3478	63.6	2	1467	64.6
	3	666	62.1			
C	1	3436	51.4	2	2362	56.2
	3	1635	48.7	4	1398	47.6
	5	933	50.0	6	405	46.2
<b>Amidoximed acrylic filament</b>						
	1	3454	27.0	2	2248	41.7
	3	1653	28.6	4	1458	34.4
	5	1392	32.9	6	1029	40.1
	7	924	33.0	8	687	35.6
	9	456	30.7	10	360	29.9
<b>Amidoximed acrylic staple</b>						
	1	3406	37.0	2	2944	39.9
	3	2248	43.7	4	1662	38.5
	5	1455	42.6	8	933	46.9
	7	546	46.7			

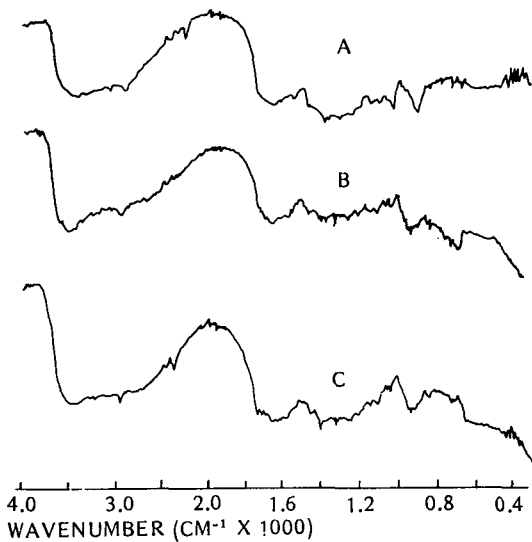


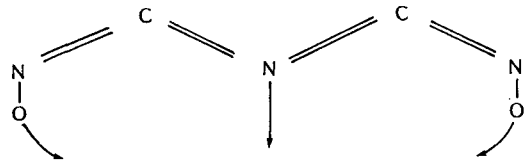
Fig. 5. IR Spectra of  $UO_2(II)$  adsorbing amidoximed fibers.

- A: Amidoximed acrylic filament in 0.02 M uranium aq. solution.
- B: Amidoximed acrylic staple in  $5 \times 10^{-4}$  M uranium aq. solution.
- C: Amidoximed staple in enriched sea water.

우에는 적색으로 착색되고 농도가 묽은 경우는 진한 황색으로 착색되는 것을 육안으로 확인할 수 있다.

Fig. 5 및 Table 1에  $UO_2(II)$ 이 흡착된 섬유상 아미도옥심화 흡착제의 IR 스펙트럼을 보였다. 즉 A 착물에 있어서 아미도옥심기를 나타내는  $3,454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,653\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,392\text{ cm}^{-1}$ ,  $924\text{ cm}^{-1}$ 이 신축진동이  $3,430\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,389\text{ cm}^{-1}$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$ 로 파수가 낮은 쪽으로 이동하였으며, 착물 B에 있어서는  $3,454\text{ cm}^{-1}$ 는  $3,478\text{ cm}^{-1}$ 로 파수가 높은 쪽으로 이동하고  $1,653\text{ cm}^{-1}$  및  $687\text{ cm}^{-1}$ 는  $1,647\text{ cm}^{-1}$  및  $666\text{ cm}^{-1}$ 로 파수가 낮은 쪽으로 이동하였다. 그리고 부화해수(enriched sea water)에 의한 착물 C는 아크릴 스테플을 아미도옥심화시킨 섬유상 흡착제의 착물이며, 그 파수가  $3,406\text{ cm}^{-1}$ 에서는  $3,436\text{ cm}^{-1}$ 로 높은 쪽으로 이동하고,  $1,662\text{ cm}^{-1}$ 에서는  $1,635\text{ cm}^{-1}$ 로  $1,445\text{ cm}^{-1}$ 에서는  $1,389\text{ cm}^{-1}$ 로 파수가 낮은 쪽으로 이동하였다. 이러한 결과는 아미도옥심기와  $U(VI)$ 이 고리구조의 착물을 형성함을 시사하는 것이다. 따라서  $U(VI)$ 은 다음<sup>1)</sup>과 같은 tridentate ligand로써 1개의 질소와 2개의 산소 사이에

있는 결합자리(binding site)를 통하여 키일레이트 착물을 형성하는 것으로 생각된다.



#### IV. 결 론

아크릴 스테플 및 필라멘트를 기체로 한 아미도옥심형 섬유상 흡착제의 우라늄 흡착특성으로써 pH의 영향, 농도의존성, 흡착속도, 분리, 착물형성 등을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 섬유상 흡착제의  $U(VI)$ 이온에 대한 흡착가능한 산도범위는 pH 2~pH 10이다.
2. 섬유상 흡착제로서 저농도 용액 및 해수로 부터 미량  $U(VI)$ 을 회수할 수 있다.
3. 섬유상 흡착제를 이용하여 pH 2.3의 질산용액으로  $Cu(II)$  및  $U(VI)$ 을 상호분리 할 수 있다.
4. 아미도옥심 형 섬유상 흡착제의  $U(VI)$ 착물은 AO화 섬유의 1개의 질소 원자와 2개의 산소 원자로 배위된 트리덴테이트 리간드(tridentate ligand)에 의하여 형성된다.

#### REFERENCES

- 1) I. Tabushi and Y. Kobuke, *Nippon Kaisui Gakkaishi*, **36**(1982), 205.
- 2) N. Ogata, N. Inoue, and H. Kakihara, *J. Nippon Nucl.*, **13**(1971), 560.
- 3) C.M. Park and S.N. Choi, *J. Korea Chem. Soc.*, **31**(1987), 315.
- 4) K. Shakir and S.G. Beheir, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30**(1980), 563.
- 5) A. Warshawsky and A. Patchornik, *Israel Journal of Chemistry*, **17**(1978), 307.
- 6) H. Myazaki, *Kobunshi*, **34**(1985), 634.
- 7) S. Katoh, K. Sugasaka, K. Sakane, and N. Takai, *The Chemical Society of Japan*, **9**(1982), 1441.
- 8) T. Sakaguchi, A. Nakajima, and T. Horikohi, *The Chemical Society of Japan*, **6**(1979), 788.

- 9) Japan Patent A 57-1127 & 54-34500.
- 10) H. Miyazaki, *Kobunshi*, **30**(1981), 193.
- 11) M. Yamashika et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**(1980), 1331.
- 12) R.V. Davies et al., *Nature*, **203**(1964), 1110.
- 13) H. Egawa and H. Harada, *The Chemical Society of Japan*, **7**(1980), 1331.
- 14) L. Astheimer, H.J. Schenk, E.G. Witte, and K. Schwochau, *Separation Sci. and Tech.*, **18-4**(1983), 307.
- 15) S. Katoh and T. Hirotsu, *Kagaku Kogyo*, **37**(1986), 761.
- 16) T. Miyamatzu, N. Oguchi, T. Kanchiku, and t. Aoyagi, *Sen-I Gakkashi*, **38**(1982), 537.
- 17) J. Okamoto, t. Sugo, A. Katakai, and J. Omichi, *J. Applied Polym. Sci.*, **50**(1985), 1969.
- 18) J. Omichi, a. Katakai, T. Sugo, and T. Okamoto, *Separation Sci. and Techn.*, **21:6-78**(1986), 563.
- 19) Y. Chin and S. Choi, *J. Korean Soc. Clothing and Textiles*, **13**(1988), 128.
- 20) K. Motojima, T. Yamamoto, and Y. Kato, *Japan Analyst*, **18**(1969), 208.
- 21) Japan Analyst Soc., *Handbook of Analytical chemical Chemistry* (1981), 782.
- 22) M. Suh, T. Eom, and J. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **8**(1987), 365.