

TOPO를 담체로 함유한 CTA막에 의한 우라늄이온의 전달

강영호 · 최근식 · 권선길 · 황성태 · 장인순 · 전해수*

한국원자력연구소 · *고려대학교 화학공학과

(1992년 1월 15일 접수)

Transport of Uranium ion through Cellulose Triacetate membrane containing Tri-n-octylphosphine oxide

Y. H. Kang, G. S. Choi, S. G. Kwon, S. T. Hwang, I. S. Chang, and H. S. Chun*

Korea Atomic Energy Reserch Institute

*Dept. of Chem. Eng., Korea University

(Received January 15, 1992)

요 약 : 질산우라늄이 TOPO를 담체로 함유하는 cellulose triacetate막을 통과하는 전 달량을 측정하였다. 실험에서 사용한 막은 상전환법으로 제조되었으며, TOPO는 이 막안에 물리적으로 갇혀있다. 투과량을 지배하는 주요한 요인은 가소제 의 양, CTA-TOPO의 혼합비, 용액중 우라늄이온의 농도, 산도 및 용액의 온도등 이었다. 이온이 막을 통과하는 현상을 SEM에 의한 미세조직 관찰을 통하여 분석 하였다. 또한, TOPO를 담체로 사용하면 막의 안정성이 향상되는 결과를 얻었다.

Abstract : The flux of uranyl nitrate across cellulose triacetate membrane using TOPO as a carrier was determined. TOPO particles were physically entrapped in the membrane, which was prepared by phase inversion method. The dominating factors for flux were the amount of plasticizer, CTA-TOPO ratio in the membrane, uranium concentration in the feed solution, acidity, and the solution temperature. And the transport phenomena of uranyl nitrate across these membranes were microscopically analysed by SEM. The increase of the membrane stability was observed when TOPO was used as a carrier.

서 론

불순물을 다량으로 함유하고 있는 다성분계용액으로부터 우라늄이온등 중금속이온을 선택적으로 분리하고 이온의 상대적인 농도를 증가시키기 위하여, 현재는 주로 용매추출법이나 이온교환법을 이용하고 있다. 그러나 용매추출법에는 제3상의 발생, 높은

투자비 및 운전경비소요, 저농도이온의 회수를 저조등의 단점을 내포 하고 있다.^{1,2} 이러한 단점을 개선하기 위해서 용매와 우라늄함유용액의 직접적인 접촉을 피하고, 경제성을 제고할 수 있는 가능성을 가진 방법으로 격막형액막법에 대한 연구가 '70년대부터 Li³⁻⁵와 Cussler등^{6,7}을 중심으로 활발하게 이루어 졌으나 아직까지 실용화되지는 않고 있다. 그 이

유종의 하나는 운전중 수용액의 압력차에 의한 또는 사용 시간의 경과에 따른 액막내의 추출제의 손실때문이다. 즉, 막의 안정성을 확보하지 못했기 때문이다.

한편 '80년대초부터 격막형액막과는 다른 형태의 연구가 이루어 지기 시작하였다. 즉, Matsuoka등⁸은 추출제로 Tri-n-butylphosphate를 Methylene chloride에 녹인 Cellulose triacetate(CTA)의 고분자용액과 혼합한 후 상전환법으로 막을 제조하였다.

그러나 이막은 사용후 약 50시간 경과후부터, 추출제의 양이 급격히 줄어들기 시작하여 약 100시간 정도가 경과한 후에는 초기 추출제의 약 25%만이 존재하여 액막으로써의 기능을 할 수 없게된다.

또한 Petranek등⁹은 칼슘이온을 선택적으로 측정할 수 있는 전극을 개발하기 위해서 PVC구조제에 활성화 중성담체를 혼합하여 액막을 만들었고, Sugiura^{10,11}는 회토류원소를 분리하기 위하여 구조제를 CTA, 담체로 Benzoylacetone, Dibenzoyl-methane을 사용하여 상전환법으로 액막을 제조하였다. 고분자 지지체의 세공에 추출제를 함침시키는 방법 대신에 상전환법으로 액막을 제조하는 방법은 제조공정이 간편한 방법이지만 액상의 담체를 사용하였기 때문에 막의 안정성(지속성)에는 큰 진전이 없었다.

본 연구에서는 우라늄에대한 선택성이 아주 양호하고 상온에서 고체상태이므로 수용액에 대한 용해도가 아주적은 Tri-n-octylphosphine oxide(TOPO)를 추출제로 사용하였다. 구조제로는 CTA를 사용하였고, 이온의 전달효과를 높이기 위하여 가소제를 첨가하여 상전환법으로 액막을 제조하여 우라늄이온의 전달실험을 수행하였다.

실 험

막의 제조

막의 구조제로 사용된 CTA (평균분자량 : 72,000~74,000)와 추출제로 사용된 TOPO는 Fluka제품이었다. 고분자 용액은 Methylene chloride에 4%

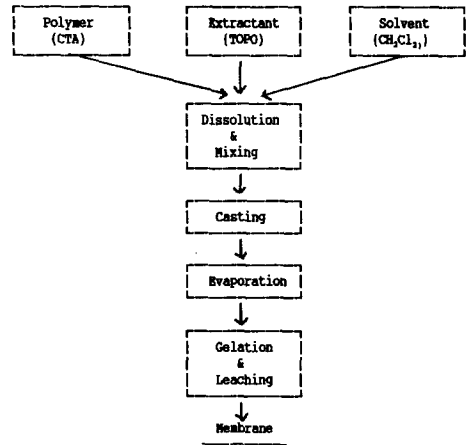


Fig. 1. Preparation process for CTA-TOPO membrane.

의 CTA용액을 용해한 후, TOPO와 가소제를 혼합하였다. 균일하게 혼합된 고분자용액을 유리판 위에 부어 일정한 두께로 casting하고 공기중에 약 30초간 방치한 후, 4℃의 물에 약 4시간동안 담가 유기물을 침출시켰다. 막의 제조공정은 Fig. 1과 같다.

우라늄이온의 전달실험

이온전달실험에 사용된 산용액은 불순물의 영향을 무시할 수 있는 순수한 우라늄을 질산에 녹여 산도를 조절하였으며, 알칼리용액은 탄산나트륨용액을 사용하였다. 본 실험에 사용된 장치는 Lewis형의 장치였으며, 물질전달 면적이 16 cm²인 CTA-TOPO 막을 두 용액사이에 위치하도록 하였다. 용액은 300 rpm 이상으로 교반하여 농도 편극 현상을 최대한 감소시켰다.¹² 막의 제조특성에 관한 실험으로 가소제의 선정 및 첨가량, 구조제와 추출제의 혼합비, 증발시간에 대하여, 용액의 특성에 관한 실험으로는 우라늄이온의 농도, 용액의 온도, 용액의 산도에 대하여 수행하였다. 채취된 시료는 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES, JOVIN YVON, JY 38 PLUS)로 농도를 측정하였다.

결과 및 고찰

가소제의 종류 및 첨가량

고분자막에 가소제를 첨가하는 이유는 막내에 자

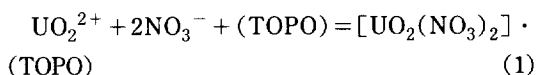
유부피(free volume)를 증가 시키거나 고분자의 결정성을 감소시켜 이온의 확산속도를 증가시키는 것이다. 실험에 사용된 가소제는 Tris(2-n-butoxy ethylphosphate)(TBEP), Tris-n-butyl-phosphate(TBP), Diethyl phthalate(DEP), Dimethyl phthalate(DMP), 2-nitro-phenyl octyl ether(NPOE)이었으며, CTA중량의 50%를 가하였다.

가소제의 종류에 따른 우라늄이온의 전달속도는 Table 1에 제시된 바와 같다. Table에서 flux는 우라늄이 함유되어 있는 산 용액중 이온의 감소량을 나타낸 것이다. 사용된 가소제중에서 인산기를 함유하고있는 TBEP, TBP의 경우가 이온의 전달속도가 빨랐다. 이것은 가소제 첨가로 인한 유동성증가 뿐만 아니라, 인산화합물이 우라늄이온과 결합하는 2차적인 성질때문이라고 생각된다. 가소제의 혼합량에 대한 실험에서는 가소제를 CTA의 0~200%범위내에서 가하여 제조한 막을 사용하여 우라늄이온의 전달량을 측정하였다. 그 결과는 Fig. 2와 같은데, 가소제를 CTA량의 약 30%를 가할때까지는 가소제의 첨가량에 비례하여 이온의 전달량이 급격히 증가하나, 그 이상을 첨가하여 50%이상이면 첨가량에 비하여 이온의 전달량이 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 가소제의 첨가로인하여 막의 자유부피

는 점차 증가시키지만, 과량의 가소제를 첨가하면 고분자 용액중 TOPO의 상대적인 양이 감소하여 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 막의 형성후 단위면적당 TOPO입자가 차지하는 면적이 줄며 따라서 용액과 TOPO의 접촉면적이 줄어들기때문에 전달량이 감소하게 된다.

CTA/TOPO 혼합비의 영향

담체를 함유한 액막을 이온이 통과할 때, 이온이 한 계면에서 다른 계면으로 계속해서 이동해야 전달이 이루어지기 때문에 액막내에서의 담체의 연결성은 매우 중요하다. Fig. 4에서 보면 TOPO의 양이 CTA의 양에 비하여 약 절반 이하인 경우는 이 이온의 전달이 거의 이루어지지 않음을 알 수 있으며, TOPO/CTA의 혼합비가 0.5이상에서는 혼합비가 증가할수록 전달량의 급격한 증가를 나타내었다. 즉, TOPO/CTA의 비가 0.5이하에서는 TOPO입자가 종단면으로 연결되지 않는다고 생각된다. 질산우라늄은 막내의 TOPO입자사이에 형성되어있는 세공을 따라 젤화된 TOPO입자의 따라서 전달된다. 즉, TOPO입자는 질산 우라늄과 접촉하면 다음과 같은 반응이 일어나는데,



이때에 TOPO입자의 표면은 젤화가 일어난다. Fig. 5는 사용전 막의 단면 형태이고 Fig. 6은 사용후

Table 1. Fluxes of Uranyl Nitrate Ion Across the Cellulose Triacetate Membrane Containing TOPO and Plasticizer

No.	Plasticizers	Flux (10^8mol/min.cm^2)
1	TBEP	5.19
2	TBP	4.18
3	DEP	3.73
4	DMP	3.28
5	NPOE	1.59

*1. Initial uranium concentration : about 1,000ppm

2. Acidity : pH 1

3. Membrane thickness : 0.04mm

4. Weight percent of plasticizer : 30% of CTA

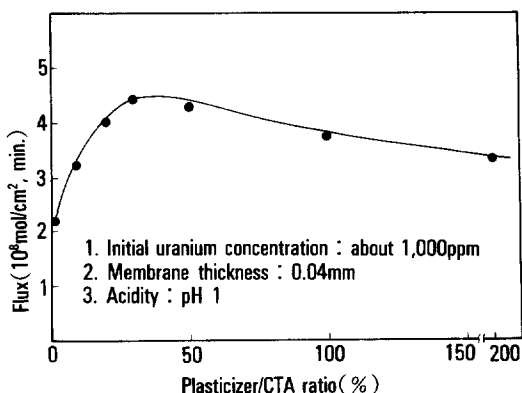
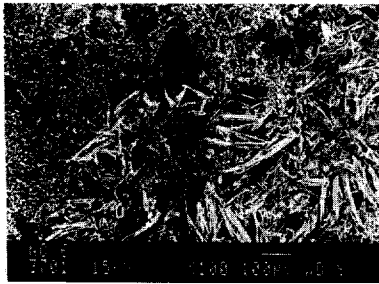
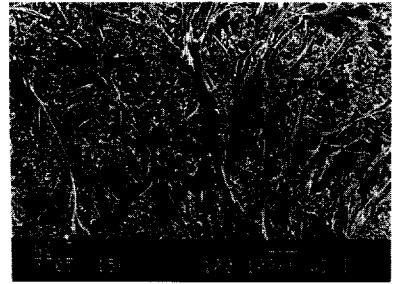


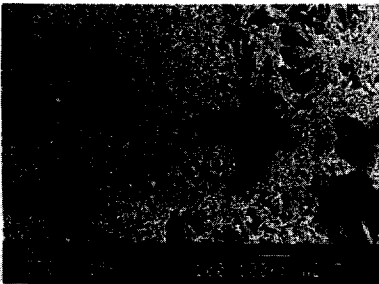
Fig. 2. Effect of plasticizer on the ion flux.



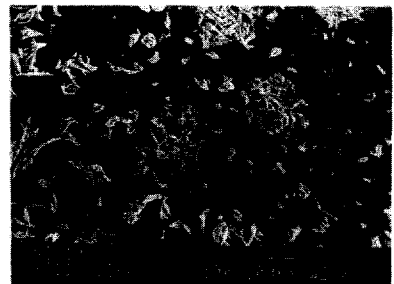
a) 20wt. % Plasticizer



b) 30wt. % Plasticizer



c) 50wt. % Plasticizer



d) 200wt. % Plasticizer

Fig. 3. SEM micrographs of the surface on membrane.

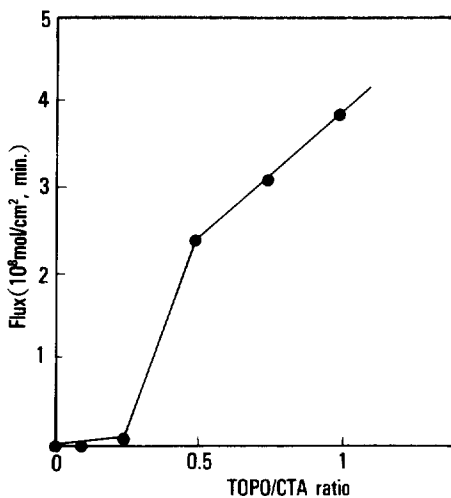


Fig. 4. Effect of TOPO/CTA ratio on the flux.

TOPO입자의 변화 상태를 나타낸 것이다.

이와같이 제조한 막을 사용하여 약 30일동안 전달량을 측정된 결과를 분석한 결과, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 실험기간중에는 막이 안정함을 확인할 수 있었다.

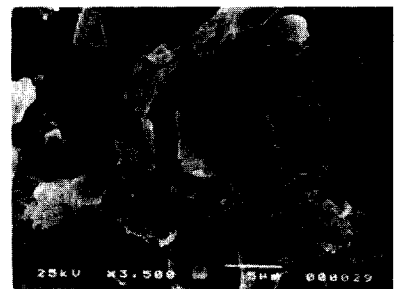


Fig. 5. SEM micrographs of the cross section of the membrane.



Fig. 6. SEM micrographs of the cross section of the uranium-loaded membrane.

우라늄농도의 영향

Fig. 8은 우라늄이온의 농도변화에 대한 전달량의 변화를 나타낸 것인데 용액중 우라늄 이온의 농도가 비교적 묽은 1g/l 이하에서는 우라늄의 농도증가에 따라서 전달량은 급격히 선형적으로 증가하지만, 그 이상의 농도가 되면 증가율은 점점 둔화된다. 이것은 다음같은 두가지 현상이 복합적으로 작용했기 때문이라고 생각한다. 첫째는 분배계수가 용액중 우라늄의 농도에 정비례하여 증가하지 않고 증가율이 점점 둔화되기 때문이며,^{13,14} 둘째는 우라늄의 농도가 증가하면 막내에서의 농도구배는 크게 증가되지만, uranyl nitrate-TOPO complex의 cluster의 크기도 점점 증가하게되어 확산 속도가 줄어드는 간섭확산(hindered diffusion)현상때문이다.¹⁵ 즉, 농도구배 증가에 의한 확산속도증가의 영향이 농도증가로 인

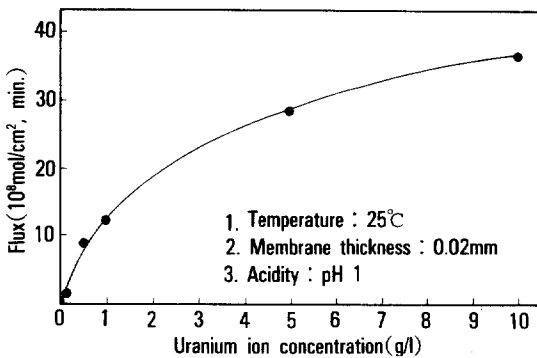


Fig. 7. Stability of CTA-TOPO membrane.

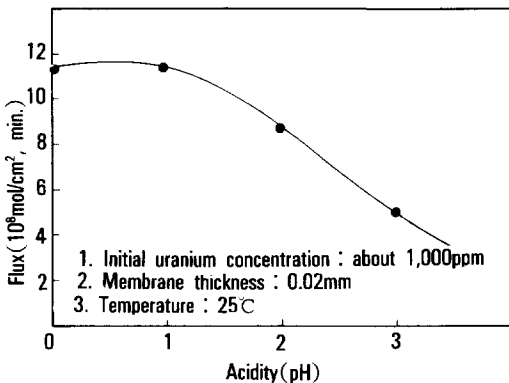


Fig. 8. Effect of feed uranium concentration on the flux.

하여 발생하는 간섭확산의 영향보다 적기 때문이다.

용액의 산도의 영향

일반적으로 추출반응은 추출제와 산이 먼저 결합한 후, 금속이온과 치환되는 과정을 거쳐 일어난다. 그러므로 산도가 약해질수록 추출제와 결합할 수 있는 산의 양이 부족하기 때문에 추출이 잘 이루어지지 않으며, 알칼리상태에서는 거의 추출이 일어나지 않는다. Fig. 9에서 볼 수 있는 바와같이 pH 1에서 제일 높은 전달량을 나타내고 있으며 더 높은 산도에서의 전달량의 증가는 볼 수 없었다. 그러나 산도가 감소함에 따라 전달량도 급격히 감소하였다. 이것은 pH가 높으면 반응식 (1)과 같이 진행되기 위한 NO₃ 이온이 부족하여 우라늄이온이 hydrolysis가 일어났기 때문이며,¹⁶ NO₃ 이온의 몰수가 우라늄이온의 몰수의 약 10배에 해당하는 pH 1이상에서 전달량이 가장 높았다.

온도의 영향

용매추출반응에서 금속이온의 분배계수는 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향이 있다.¹⁷ 그러나 이와는 반대로 용질의 확산계수는 온도의 증가와 더불어 지수함수 적으로 증가한다.^{18,19} Fig. 10에서보면 용액의 온도증가와 더불어 전달량이 증가함을 알 수 있다. 이것은 용액의 온도의 증가에 의한 분배계수는 감소하겠지만 막내에서 이온의 확산속도의 증가에 의한 전달량의 증가효과가 분배계수의 감소에 의한 영향 보다 크기 때문이다.

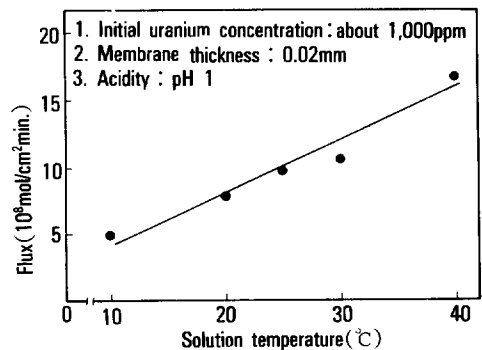


Fig. 9. Effect of acidity on the ion flux.

결 론

CTA를 구조제로 사용하고 같은 량의 CTA와 같은 량의 TOPO와 구조제의 30%의 가소제를 용매에 녹인후, 상전화법으로 우라늄전달막을 제조하여 안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 한편, 이온의 농도가 1g/l이하에서는 이온의 농도증가와 더불어 전달량이 급격히 증가하지만, 그 이상의 농도에서는 증가율이 둔화되었다. 또한 용액의 산도가 pH 1에서 가장 높은 전달량을 나타냈으며, 40℃까지 용액의 온도를 증가시킨 결과, 온도 증가에 따라서 전달량의 증가를 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. C. Meritt, "The extractive metallurgy of uranium", p. 182, USAEC, 1971.
2. J. W. Clegg and D. D. Foley, "Uranium ore processing", p. 237, Addison-Wesley Pub. Co., 1958.
3. N. N. Li, U. S. patent, 3,410,794 (1968).
4. N. N. Li, *AIChE. J.*, **17**, 459 (1971).
5. N. N. Li, *Ind. Eng. Proc. Des. Dev.*, **10**, 215 (1971).
6. E. L. Cussler, *AIChE. J.*, **17**(6), 1300 (1971).
7. E. L. Cussler, *AIChE. J.*, **26**(1), 430(1980).
8. H. Matsuoka et al, *J. Membr. Sci.*, **7**, 11 (1980).
9. J. Petranek et al, U. S. patent 4,379,041 (1983).
10. M. Sugiura, *Separation Sci. and Tech.*, **22**(11), 2263 (1987).
11. M. Sugiura and M. Kikkawa, *J. Membr. Sci.*, **42**, 47 (1989).
12. W. C. Babcock et al, *J. Membr. Sci.*, **7**, 71 (1980).
13. T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 699 (1962).
14. A. M. Kiwan and R. S. Amin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3315 (1973).
15. W. M. Deen, *AIChE. J.*, **33**(9), 1409 (1987).
16. A. H. A. Heyn and Y. D. Soman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 287 (1964).
17. Y. Marcus and A. S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal" complexes, chap. 9, p. 647, Wiley-Interscience, 1969.
18. "Synthetic membranes : Science, Engineering and Applications", edited by P. M. Bungay et al, D. Reidel Pub. Co. 1986.
19. H. D. Spriggs and T. L. Gainer, *IEC, Fundam.*, **12**(3), 291 (1973).