

## 해수 Uranium 채취에 이용될 수 있는 유기계 Chelate Resin의 최근 발전 동향

### Recent Developments in Organic Chelate Resin Applicable to Recovery of Uranium from Sea Water

全 東 源 · 洪 性 一\*

#### 서 론

전편의 “해수uranium 채취의 역사적 배경과 그 장래성”에서는 주로 무기흡착제에 의한 방법을 소개하였고 유기계 chelate resin에 관해서는 1950년대 후반부터 대략 1960년대까지의 발전만을 소개하였다. 이번의 총설에서는 해수uranium 채취에 이용될 수 있는 유기계 chelate resin의 발전 상황과 1970년대 초부터 현재까지 이루어진 유기계 chelate resin의 연구결과를 간단히 소개하려 한다.

해수uranium 채취에서 무기계흡착제와 유기계흡착제 중에서 과연 어느편이 우수한가에 대해서는 선뜻 결론을 내릴 수 없다. 그러나 지금까지의 연구결과를 종합해 보면 해수uranium 채취에서는 무기계흡착제가 좀 더 높은 위치를 점하고 있는 듯하다. 유기계 chelate resin과 무기계흡착제인  $TiO_2$ 의 사용에서 서로의 차이점이라면 무기흡착제인  $TiO_2$ 는 해수uranium 채취에만 사용될 수 있을뿐 다른 용도(핵발전소의 폐기물 재처리, gel extraction chromatography법에 의한 금속 이온의 분리 및 농축)에 사용될 수 있는 가능성은 거의 희박하다.  $TiO_2$ 에 의한 해수uranium 채취는 이미 결실을 거두어서 대량 실용화 단계에 들어서고 있지만 유기계 chelate resin은 그 실용화의 가능성이 아직은 요원한 상태라고 말해도 과언

은 아니다. 해수uranium 채취공업에서  $TiO_2$ 에 의한 방법이 앞서고 있다는 증거로서  $TiO_2$ 에 의한 해수uranium 채취에서는 흡착 및 탈착 등 그 공정이 완전히 총합공학으로 발전하였지만<sup>1~4</sup> 유기계 chelate resin에서는 이러한 총합공학이 이루어지지 않고 있다.

유기계 chelate resin은 고분자화학의 결정체인 기능성고분자의 한 분야로서 발전되고 있는데 아직도 해결되어야 할 수많은 문제점을 안고 있다.  $TiO_2$ 에 의한 흡착방식과 근본적인 차이점이라면 유기계 chelate resin은 좀 더 넓은 의미로서의 분리형신소재의 일부로서 chromatography와 서로 연관되면서 해수uranium 채취뿐만 아니라 일반적으로 분리가 어렵게 여겨지고 있는 광학이성질체의 분리에까지 그 상용성을 지니고 있다는 점일 것이다. 최근에 들어서면서 해수uranium 채취에 이용될 수 있는 chelate resin의 개발에서는 보통 광학이성질체의 분리를 가능케하는 chromatography 충전물의 개발이 병행되기 때문에 원래 성질이 유사하여 분리가 곤란한 물질을 미소한 성질차를 이용하여 분리하려는 기본적인 원리가 유기계 chelate resin의 개발에 적용되고 있는 것이다. 해수uranium 채취에 이용될 수 있는 유기계 chelate resin은 분리형 신소재로서 energy적 분리기술 형성을 위해서 주목되고 있으며 자원문제, 환경보존문제, 그리고 의료용 고분자재료의 요구

이화여자대학교 가정대학 의류직물학과, \*서울대학교 공과대학 섬유공학과 (Dong Won Jeon, Department of Clothing and Textiles, Collège of Home Economics, Ewha Womans University, Seoul, Korea.  
Sung Il Hong, Department of Textile Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea.

에 부응할 수 있을 것으로 생각된다. 세계적으로 고분자흡착제로서의 ion exchange resin과 chelate resin은 해수의 담수화, 가성소오다 제조, 대규모 하천정화 등에서 획기적인 성과를 거두고 있지만 이들의 발전을 뒷받침할만한 이론적인 연구는 미흡한 상태이다.

일본에서도 1980년대에 들어서면서 신소재형 기술로서 고기능성 resin, 극한재료, 복합재료 등의 분야에 기대를 걸고 있는데 고기능성 resin의 대표적인 예로서 물질의 선택흡착성, 투과성을 함유하는 선택분리용 고분자재료인 chelate resin의 개발에 박차를 가하고 있는 실정이다.

이러한 요청에 대응하기 위해서 일본의 섬유고분자재료연구소에서는 1980년에 5개년 계획으로 특별연구인 “선택분리용 고분자재료의 개발”을 위한 연구group이 조직되었고 1985년에는 그 결과가 보고되기 시작하였는데 연구결과를 종합해보면 대부분이 유기 chelate resin의 개발이었고 최종 사용목적은 해수 uranium 채취이었다. 본인의 이제까지의 연구결과를 종합해 보아도 해수 uranium 채취에 이용될 수 있는 chelate resin의 개발에서는 다음에 요약된 몇가지 사항에 대해서 선행적인 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

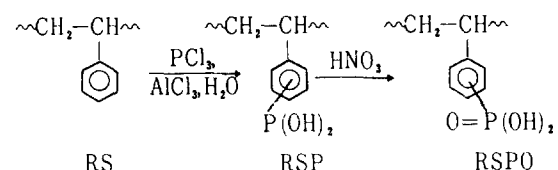
- 1) Uranium ion에 대해서 뛰어난 흡착능을 지니는 functional group의 발견
- 2) Chelate resin을 이루는 고분자재료의 선택
- 3) Chelate resin matrix에 대한 고분자화학적 고찰로서 resin matrix 내부에 uranium ion에 대해서 흡착능을 지니는 functional group을 도입시킬때의 고분자반응에 관련되는 연구, (ex: resin matrix의 외관과 가교도가 고분자반응성, 그리고 uranium ion의 흡착능에 미치는 영향), chelate resin matrix의 물에 대한 친화력을 상승시킬 수 있는 방법의 개발

4) Solvent extraction과 고분자 matrix가 서로 연관되는 gel extraction chromatography에 관한 연구, gel extraction chromatography는 chelate resin을 이루는 resin matrix의 발전을 촉진시킬 것이며 solvent extraction에 의한 방법

과 chelate resin에 의한 방법에서의 장점만을 이용할 수 있는 기회를 부여할 것이다.

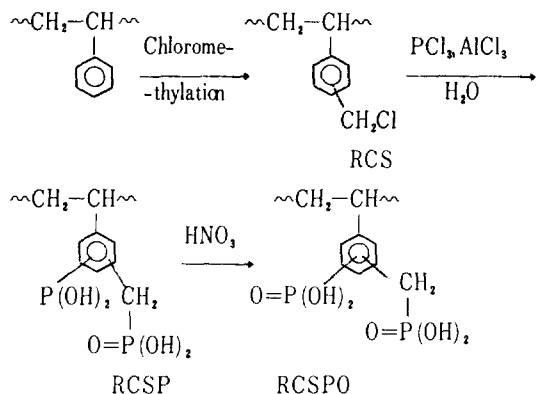
## Polystyrene계 Chelate Resin과 Amidoxime계 Chelate Resin

해수uranium 채취에 사용될 수 있는 chelate resin의 개발에 관한 기초적인 연구는 전호의 기술해설에서도<sup>5</sup> 언급하였듯이 1950년대 말부터 1960년대 초에 걸쳐서 영국 Harwell 연구소의 연구에 의해서 확립되었다. Harwell 연구소에서는 초기 연구결과 resorcinol arsonic acid-formaldehyde resin이 uranium ion에 대해서 높은 흡착능을 나타낸다는 사실을 발견했지만 해수중에서의 가수분해로 인하여 실용화시키지 못했고 주로 phosphate, phosphite group을 uranium ion에 대해서 친화성을 지니는 functional group으로 설정하고 집중적인 연구가 행해졌는데 allyl phosphate류, allyl phosphite류의 단량체를 제조하고 다시 중합함으로써 고분자 chelate resin을 제조한 다음 uranium에 대한 흡착능을 조사하였고 또한 단량체로부터 중합체로의 전환이 용이치 않은 단량체가 존재함도 발견하였다. 그들은 polystyrene을 chelate resin matrix로서 가장 중요시하여 다음과 같이  $PCl_5$ 와  $AlCl_3$ 를 이용하여 polystyrene



을 phosphorylation시킨 다음 uranium에 대한 흡착능을 조사하였는데 비교적 우수한 흡착능이 발견되었기 때문에 계속적인 연구가 이루어졌을뿐 아니라 1980년대에 들어서도 polystyrene계 resin matrix의 phosphorylation reaction으로부터 유도되는 chelate resin의 제조가 성행하고 있다. 최근에(1984년) Egawa는<sup>6</sup> 다음과 같이 chloromethylpolystyrene(PCMS)를 phosphorylation 시킴으로써 resin matrix 단위 무게당 존재하는 dihydroxyphosphino group과 phosphono group

의 함량을 상승시켰다.



RSPO resin에 비해서 RCSP resin은 phosphino group의 함량이 크기 때문에 이론적으로 uranium의 흡착량이 클것으로 기대되며 O=P(OH)<sub>2</sub> group 2개중 1개는 benzene ring에 직접 붙어 있으며 다른 1개는 -CH<sub>2</sub> group을 spacer group으로 하여 benzene ring에 붙어있기 때문에 uranium ion에 대한 흡착능에서 차이가 기대된다. 4종의 변형된 chelate resin인 RSP, RSPO, RCSP, RCSPPO에서 해수로부터 uranium의 흡착능은 RCSPPO > RCSP > RSPO > RSP의 순서로 나타났기 때문에 기대되었던 spacer group의 효과가 발현되고 있다. RCSP와 RCSPPO type은 해수로부터의 uranium 흡착능이 우수할뿐만 아니라 resin matrix의 물리적인 안정성과 산이나 alkali에 대한 내구성이 뛰어난 것으로 측정되었기 때문에 RCSP와 RCSPPO type resin에 관한 연구가 더욱 이루어져야 할 것으로 생각된다. uranium ion에 대해서 친화력을 지니는 functional group의 종류뿐만 아니라 resin matrix의 외관도 흡착능에 지대한 영향을 미치게 된다. 지금까지 chelate resin matrix를 이루는 대표적인 형태로서는 gel type, macroporous type, macroreticular type 등이 제안되어 왔으나 1980년 이후 각광을 받고 있는 것은 macroreticular type이다. Macroreticular type resin은 gel type이나 macroporous type resin에 비해서 좀더 실용적이라 할 수 있는데 그 이유는 표면적이 넓어서 높은 흡

착속도를 지닐뿐만 아니라 물리적인 안정성도 뛰어나기 때문이다. 그러나 macroreticular type resin에서도 아직까지 해결되지 않고 있는 몇가지 단점이 지적되고 있는데 정리하면 다음과 같다.

1) Gel type resin이나 macroporous type resin에 비해서 표면적이 넓지만 물에 대한 친화력이 현저히 낮다는 점인데 물에 대한 친화력이 저하하는 이유는 여러가지 원인이 있겠지만 지금까지 밝혀진 바로는 비친수성 가교제인 DVB(divinylbenzene)가 다량 첨가되기 때문일 가능성이 가장 크다.

2) Macroporous type resin에 비해서 표면적이 넓고 기공도가 현저히 크지만 고분자반응성이 낮아서 functional group의 도입이 용이치 않다는 점.

3) Macroporous type resin에서는 DVB로 가교시키는 경우 2% 가교도에서도 resin matrix의 형성이 용이하지만 macroreticular type resin에서는 DVB가 가교제로 사용되어도 10% 이하의 가교도에서는 resin matrix의 형성이 용이치 않게 된다. 그러한 이유로 인하여 지금까지 macroreticular type resin에서는 10%이하 가교도의 resin matrix는 제조되지 못하고 있는 실정이다. 이렇게 가교도가 높아짐으로써 비친수성 가교제인 DVB가 다량 첨가되게 되어서 합성된 resin matrix의 물에 대한 친화성이 낮아지게 되며 고가교도 resin matrix이기 때문에 용매에 대한 팽윤성도 낮아져서 고분자반응성이 저하하게 되고 그 결과 uranium ion에 대해서 친화력을 지니는 functional group의 도입이 어려워 진다.

4) DVB 이외의 가교제인 EGD(ethyleneglycol dimethacrylate), BDD(butanediol dimethacrylate) 등이 가교제로 사용되는 경우는 가교능이 급격히 저하되기 때문에 resin의 형성능도 현저히 저하하게 된다. 실제로 BDD나 EGD를 가교제로 사용하는 경우 대개 20% 이상의 가교도에서만 resin이 형성됨을 발견하였다.

이렇게 위에서 제시된 여러가지 단점이 완전히 해결되어야만 macroreticular type resin은 실용

화 될 수 있게 되는데 이에 대한 연구가 미미한 실정이다.

Macroporous type resin과 macroreticular type resin의 물리적인 성질을 서로 비교하여 그 차이를 뚜렷이 감지한다는 것이 의미있는 일로 생각되어 본인의 실험실에서 제조되었던 2가지 type resin을 제시하려 한다<sup>7</sup>. DVB 2% 가교와 EGD 2% 가교를 서로 비교할때 2중결합간의 거리가 긴 EGD 가교제가 사용된 가교에서는 gel type resin이나 macroporous type resin 전부에서 S·R (swelling ratio)가 크게 나타나지만 가교도가 8%, 12%로 상승해감에 따라서 gel type resin에서는 DVB가교와 EGD 가교간에 S·R의 차이가 크게 나타나지 않게 된다. 중합반응의 초기에 생성되는 microgel의 생성과정에서 가교도가 상승하게 되면 가교제 자체의 유연성이 생성되는 resin matrix의 팽윤에 커다란 변화를 주지 못하게 된다. 이는 저가교도에서는 느슨한 망상구조의 microgel이 생성되어 가교제의 2중결합간의 거리가 조금만 변하여도 microgel의 형성에 어느정도 영향을 끼칠 수 있지만 가교도가 상승하게 되면 가교밀도가 높은 단단한 microgel이 생성되기 때문에 가교제의 2중결합간의 거리변화는 팽윤에 영향을 끼칠 수 없는 아주 미미한 인자가 되고 마는 것이다. 이러한 추론은 macroporous type resin을 보면 합리화될 수 있는데 첨가된 용매의 작용으로 인하여

느슨한 망상구조가 형성되는 macroporous type에서는 DVB 2% 가교와 EGD 2% 가교에서의 팽윤의 차이가 더욱 크게 나타나고 있다(gel type:  $3.32/2.84=1.17$ , macroporous type:  $15.2/10.54=1.44$ ). 즉 가교제의 2중결합간의 거리는 느슨한 망상구조가 형성될 때에만 영향을 미치게 됨을 알 수 있다. Table 2에는 수종의 macroreticular type resin의 성질을 정리하였다.

Sample 1, 2, 3, 4는 diluent의 첨가량을 일정히 하고 가교도를 변화시켰을때의 결과인데 가교도가 증가할수록 건조체적이 증가해감을 알 수 있다. 이러한 현상은 macroporous type resin에서와 정반대되는 현상이라 할 수 있다. Macroporous type resin이나 macroreticular type resin 전부에서 중합의 초기에 microgel이 형성되면서 소량이나마 Microgel 사이의 가교현상이 수반된다고 볼 수 있다. microgel의 형성이 완결되고 나면 microgel에 붙어있는 linear chain간의 interaction에 의해서 제2차 가교가 진행되면서 microgel간의 가교가 진행된다고 볼 수 있는데 macroreticular type resin에서는 microgel이 형성되면서 diluent로 첨가된 non-solvent에 의해서 침전화될뿐만 아니라 microgel이 형성된 다음 성장되는 linear chain간의 interaction도 침전화로 인하여 어려워지게 되어 macroporous type resin에 비해서 가교가 원활히 진행된다고 볼 수 없다. 이러한 불연속적인 액체로부터 고체로의 상변화에 기인하여 1차가교현상과 2차가교현상이 현저히 저하되기 때문에 가교도 10% 이하의 macroreticular type resin의 형성이 어려워진다. 중합의 초기에 고체화가 진행되기 때문에 가교제의 첨가량이 상승하면 더욱 침전의 속도가 촉진되어 밀도가 낮은 bulky한 microgel이 생성된다. 그러나 macroreticular type resin에서도 가교도가 10% 정도이면 성장되는 polymer chain간의 침전속도가 둔화되어 초기에 생성되는 microgel간의 interaction이 비교적 용이하며 여기서 성장되는 linear chain이 microgel속으로 파고들 수 있어서 비교적 조밀한 입자가 얻어지는 것으로 볼 수 있다.

**Table 1.** Swelling Ratio of Gel Type and Macroporous Type Polystyrene Resin Matrix in Toluene

| Resin type<br>Crosslinking (%) | Gel  | Macroporous |
|--------------------------------|------|-------------|
| DVB 2                          | 2.84 | 10.54       |
| 5                              | 1.98 | 4.25        |
| 8                              | 1.65 | 3.26        |
| 10                             | 1.47 | 2.43        |
| 12                             | 1.19 | 2.32        |
| EGD 2                          | 3.32 | 15.26       |
| 5                              | 2.18 | 5.38        |
| 8                              | 1.84 | 3.76        |
| 12                             | 1.69 | 3.18        |

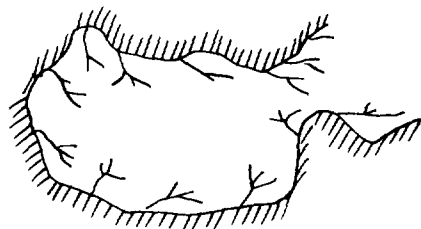
**Table 2.** Swelling Ratio of Macroreticular Type Polystyrene Resin Matrix in Toluene

| Sample number | Cross-linking (%) | Crosslinking agent | Diluent (% volume about styrene and crosslinking agent comonomer) |     |     |                  | Dry volume (ml/g) | Swelling ratio in toluene |
|---------------|-------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------|-----|-----|------------------|-------------------|---------------------------|
|               |                   |                    | DVB                                                               | EGD | TMP | dodecane toluene |                   |                           |
| 1             | 8                 | ✓                  |                                                                   |     | 120 |                  | 2.45              | 2.53                      |
| 2             | 10                | ✓                  |                                                                   |     | "   |                  | 3.40              | 1.59                      |
| 3             | 15                | ✓                  |                                                                   |     | "   |                  | 3.90              | 1.46                      |
| 4             | 20                | ✓                  |                                                                   |     | "   |                  | 5.25              | 1.18                      |
| 5             | 10                | ✓                  |                                                                   |     | 100 |                  | 2.20              | 2.09                      |
| 6             | "                 | ✓                  |                                                                   |     | 120 |                  | 3.40              | 1.59                      |
| 7             | "                 | ✓                  |                                                                   |     | 140 |                  | 3.60              | 2.53                      |
| 8             | 10                | ✓                  |                                                                   |     | 160 |                  | 8.40              | 1.42                      |
| 9             | 5                 | ✓                  |                                                                   |     | 60  |                  | 1.90              | 2.63                      |
| 10            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | 90  |                  | 1.80              | 2.77                      |
| 11            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | 110 |                  | 2.00              | 3.05                      |
| 12            | 5                 | ✓                  |                                                                   |     | 60  | 60               | 2.00              | 4.85                      |
| 13            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | "   | 90               | 1.80              | 5.66                      |
| 14            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | "   | 120              | 1.80              | 6.11                      |
| 15            | 10                | ✓                  |                                                                   |     | 90  | 60               | 1.90              | 3.16                      |
| 16            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | "   | 100              | 1.80              | 3.11                      |
| 17            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | "   | 120              | 1.65              | 3.63                      |
| 18            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | "   | 140              | 1.70              | 3.71                      |
| 19            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | 140 | 80               | 2.10              | 3.00                      |
| 20            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | "   | "                | 1.90              | 3.16                      |
| 21            | 15                | ✓                  |                                                                   |     | 120 |                  | 3.90              | 1.46                      |
| 22            | "                 | ✓                  |                                                                   |     | 180 |                  | 10.00             | 1.44                      |
| 23            | 10                | ✓                  |                                                                   |     |     | 90               | 3.30              | 1.79                      |
| 24            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 120              | 3.70              | 1.57                      |
| 25            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 140              | 8.20              | 1.22                      |
| 26            | 15                | ✓                  |                                                                   |     |     | 90               | 1.20              | 2.92                      |
| 27            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 120              | 3.30              | 1.85                      |
| 28            | 15                | ✓                  |                                                                   |     |     | 140              | 3.50              | 1.46                      |
| 29            | 10                | ✓                  |                                                                   |     |     | 90               | 3.20              | 1.81                      |
| 30            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 120              | 3.70              | 1.70                      |
| 31            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 140              | 4.20              | 1.45                      |
| 32            | 15                | ✓                  |                                                                   |     |     | 90               | 3.20              | 1.53                      |
| 33            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 120              | 3.50              | 1.57                      |
| 34            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 140              | 4.20              | 1.52                      |
| 35            | 20                | ✓                  |                                                                   |     |     | 90               | 2.70              | 1.41                      |
| 36            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 120              | 3.00              | 1.38                      |
| 37            | "                 | ✓                  |                                                                   |     |     | 140              | 3.50              | 1.43                      |

실제로 macroreticular type resin의 제조에서는 10%이하의 가교도의 채택은 거의 없고 10%에서 20% 사이의 가교도가 가장 많이 채택되고 있다.

DVB 5% 가교의 macroreticular type resin을 제조하였는데 sample 9, 10, 11의 제조시 입자의 형성능이 불량하고 완전한 입자의 형성이 여러번의 반복실험에서도 지극히 어렵다는 것을 발견하였다. 또한 가교도가 상승될때 S·R의 감소가 macroporous type resin에 비해서 상당히 작은 편이다. Macroreticular type resin에서는 중합이 진행되면서 non-solvent에 의해서 침전화되면서 팽윤현상이 수반되지 않기 때문에 다음의 Fig.1에 나타난 바와 같은 중공만 형성되어 팽윤현상이 크게 나타나지 않게 된다. 또한 침전에 의해서 중공이 형성되기 때문에 macroporous type resin에 비해서 표면적이 지극히 넓어짐이 증명된다. 이제까지 macroreticular type resin의 특성에 대해서 논하였는데 거대한 표면적과 porosity가 고분자반응성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 macroreticular type resin과 macroporous type resin의 2가지 type resin을 chloromethylation시켰을때 resin matrix 내에 도입된 chlorine 함량을 Table 3에 제시하였다.

최대 chlorine 함량은 전부 2~4시간만에 도달하는데 macroporous type resin에서는 약 16%, macroreticular type resin에서는 약 11.5%로서 macroporous type resin의 고반응성을 확인할 수



**Fig. 1.** Diagrammatic representation of a pore or void in a macroreticular type resin. //: highly crosslinked precipitated chains. (from "Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis", P. Hodge, D. C. Sherrington)

**Table 3.** Chloromethylation Result of Macroporous Type Resin and Macroreticular Type Resin

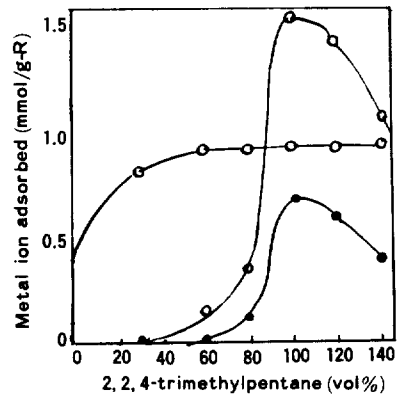
| Resin type       | Crosslinking (%) | Reaction time (hr) |       |       |       |       |
|------------------|------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
|                  |                  | 1                  | 2     | 4     | 8     | 23    |
| macroporous*     | DVB 8            | 13.63              | 16.04 | 15.94 | 15.13 | 12.54 |
|                  | DVB 12           | 15.90              | 16.35 | 15.50 | 13.46 | 13.03 |
| macroreticular** | DVB 10           | 9.17               | 11.51 | 11.52 | 10.42 | 12.00 |

\* : toluene 100% dilution

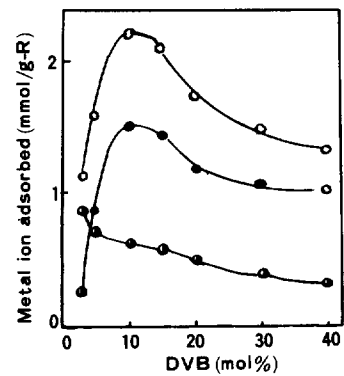
\*\* : TMP (trimethyl pentane) 120% dilution  
chlorine content : %

있다. macroporous type resin에서 2시간 이후 chlorine 함량이 저하하는 것은 resin matrix 내부에 어느 정도의 chloromethyl기가 도입되면 molecular chain간의 interaction에 의한 자동가교에 기인하는 것으로 밝혀졌다<sup>8,9</sup>. 반면 macroreticular type resin에서는 20시간 이상이 경과 되어도 chlorine 함량의 변화가 거의 없어서 자동가교에 의한 chlorine의 소모는 없다. Table 3에서 보듯이 macroreticular type resin은 표면적이 넓고 porosity가 크지만 고분자반응성이 낮다는 단점을 지니게 된다. 또한 분자 chain간의 interaction이 거의 수반되지 않는 강직한 분자구조를 지니고 있음이 증명된다.

1980년 이후 각광을 받고 있는 macroreticular type resin이 지니는 여러가지 특이한 성질과 그 단점이 충분히 제시되었으리라 믿는다. Macroreticular type resin의 외관상 uranium ion에 대한 흡착능과의 관계를 서로 연관시켜서 따져본 결과 Egawa는 Fig.2의 결과를 얻을 수 있었는데<sup>10</sup> 대략 non-solvent인 TMP의 양이 중합시에 100% 첨가되었을때 최대흡착량이 나타나고 있음을 알 수 있다. 결국 macroreticular type resin의 porosity와 표면적이 흡착능에 지대한 영향을 끼치게 된다는 사실을 알 수 있다. 다음은 macroreticular type resin matrix의 가교도가  $UO_2^{+2}$



**Fig. 2.** Effect of porosity on the adsorption of various metal ions ; resin, RSP (DVB 10 mole%),  $\circ$  ( $UO_2^{+2}$ , pH 3.3),  $\bullet$  ( $Fe^{+3}$ , pH 2.4),  $\ominus$  ( $Ca^{+2}$ , pH 5.6)



**Fig. 3.** Effect of crosslinking on the adsorption of various metal ions ; resin, RCSP,  $\circ$  ( $UO_2^{+2}$ , pH 3.3),  $\bullet$  ( $Fe^{+3}$ , pH 2.4),  $\ominus$  ( $Ca^{+2}$ , pH 5.6)

ion을 비롯한 몇가지 금속 ion의 흡착능에 미치는 영향을 Fig.3에 제시하였는데 대략 DVB 10% 가교에서 최대의 흡착량이 나타나고 있다.

DVB 10% 이상의 가교에서 흡착능이 저하하는 이유는 여러가지로 설명될 수 있겠지만 첫째는 가교도가 상승됨으로써 S·R이 저하되기 때문이며 또한 평균 pore radius가 서서히 저하해가기 때문으로 생각된다. 결국 젖은 resin의 macropore와 micropore의 크기를 적당히 조절해야만 유기 chelate resin의 흡착능을 향상시킬 수 있을 것

이다.

이제까지 인을 함유하는 polystyrene계 chelate resin에 관하여 언급하였는데 인을 함유하지 않으면서 uranium ion에 대해서 흡착능을 지니는 것으로 예측되는 몇가지 functional group을 Table 4에

제시하였다<sup>11</sup>.

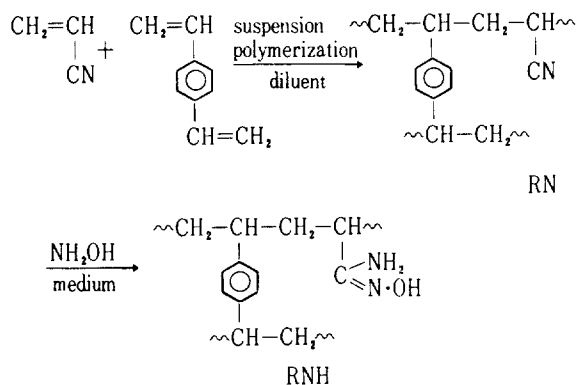
Table 4에 제시된 functional group들은 uranium ion에 대해서 흡착능을 지니는 것으로 지금까지 보고되어 왔기 때문에 Egawa가 그 흡착능을 따진 결과이다. Table 4에 제시된 여러 resin

**Table 4.** Adsorption of Uranium from Sea Water by Batch Methods

| Kinds                 | Symbol  | Functional group                                                                                                                                                                       | Type   | Form     | U | Adsorbed (μg) |
|-----------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------|---|---------------|
| Chelating resin       | RST     |  $\text{CH}_2-(\text{NHC}_2\text{H}_4)_3\text{NH}_2$                                                  | MR     | Cl<br>OH |   | 0.4<br>0      |
|                       | RGT     | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{OH} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{NHC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2 \end{array}$ | MR     | Cl<br>OH |   | 0.3<br>0.4    |
|                       | RSS     |  $\text{CH}_2\text{SH}$                                                                               | MR     | H<br>Na  |   | 0<br>0        |
|                       | RCS     | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{OH} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH} \end{array}$                              | MR     | H<br>Na  |   | 0<br>0        |
|                       | RGS-1   | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{OH} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{SH} \end{array}$                | MR     | H<br>Na  |   | 0<br>0        |
|                       | RGS-2   | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{SH} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH} \end{array}$                              | MR     | H<br>Na  |   | 0<br>0        |
|                       | RMH     | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)- \\   \\ \text{CONHNH}_2 \end{array}$                                                                                             | MR     | Cl<br>OH |   | 0.3<br>0.3    |
|                       | RNH     | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}=\text{NOH} \\   \\ \text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$                                                                        | MR     | Cl<br>OH |   | 1.8<br>1.8    |
|                       | RGP     | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{OH} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$        | MR     | H<br>Na  |   | 0<br>0.3      |
|                       | CR-10   |  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$                                                    | MR     | H<br>Na  |   | 0.9<br>0.6    |
| Callon exchange resin | IR-1208 |  $\text{SO}_2\text{Na}$                                                                             | Gel    | H<br>Na  |   | 0<br>0        |
|                       | 200C    |  $\text{SO}_2\text{Na}$                                                                             | MR     | H<br>Na  |   | 0<br>0        |
|                       | WK-10   | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)- \\   \\ \text{COOH} \end{array}$                                                                                                 | Porous | H<br>Na  |   | 1.8<br>0.7    |
| Anlon exchange resin  | RA-400  |  $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{X}^-$                                                   | Gel    | Cl<br>OH |   | 0<br>0        |
|                       | IR-45   | $\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}-$                                                                                                                              | Gel    | Cl<br>OH |   | 0.3<br>0.5    |
|                       | WA-20   |  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$         | Porous | Cl<br>OH |   | 0.4<br>0.3    |

a) Batch method: Resin 0.1g, Sea water 1ℓ (Containing about 3μg of uranium), Room temp. 96h.

중에서 uranium ion에 대한 흡착능을 지니는 것으로 생각되는 것은 RST, RMH, RGT 등의 amine계통 chelate resin, dicarboxylate계통의 CR-10 chelate resin, 그리고 amidoxime type의 R-NH chelate resin일 것이다. Amine계통, dicarboxylic acid계통, amidoxime계통의 chelate resin 중에서 amidoxime type은 uranium ion에 대한 흡착능이 뛰어날 뿐만 아니라 acrylonitrile 흡유상으로 부터 직접 제조될 수 있다는 잇점을 지니고 있기 때문에 1970년대 중반부터 해수uranium 추출에 가장 유리한 chelate resin으로 인정되고 있으며 이에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다. 일본을 비롯한 세계 각국에서는 해수uranium 추출을 위한 유기계 chelate resin이라고 하면 polystyrene계 resin과 amidoxime type chelate resin 2가지만을 거의 생각하고 있는 듯하다. Amidoxime type chelate resin을 합성하는 가장 근본적인 방법은 다음과 같다.



최종적인 chelate resin RNH는 흡유상의 polyacrylonitrile인 RN과 hydroxylamine을 서로 반응시켜서 제조할 수 있기 때문에 직접적으로 흡유 공학과도 연관되게 된다. 그러나 amidoxime type chelate resin은 다음과 같은 문제점을 지니고 있다.

1) Resin matrix의 중합시 가교제로서 DVB가 사용되는데 styrene계의 중합에서와 달리 가교효과가 크게 나타나지 않는다. DVB가 대개 15~20% 이상 첨가되어야만 원하는 만큼의 가교효과가 나타나게 된다. 시판되는 DVB는 대개 DVB의 함

량이 55%이고 나머지 45%는 ethylstyrene인데 시판되는 DVB를 그냥 가교제로 사용하게 되면 acrylonitrile (AN)과는 성질이 다른 ethylstyrene이 공중합됨으로써 amidoxime resin matrix내에 존재하는 amidoxime group의 감소가 유발된다.

2) RN과 hydroxylamine을 서로 반응시켜서 amidoxime chelate resin(RNH)을 제조할때 반응조건(pH, 온도, mole ratio)에 따라서 최종 생성되는 resin의 물성이 급속히 변화해가기 때문에 DVB가교 RN과 hydroxylamine과의 반응과정에 있어서 좀더 정밀한 연구가 수반되어야 할것으로 생각된다.

3) 가교제로 DVB가 사용되는 경우 물에 대한 친화성이 감소되기 때문에 DVB 이외의 가교제인 EGD, BDD, tetraethyleneglycol dimethacrylate 등이 사용되고 있으나 가교효과가 불량하여 물리적으로 안정한 구조를 지니는 resin matrix를 얻을 수 없다.

이러한 여러가지 단점을 해결할 수 있는 이론적인 연구가 이루어져야 할것으로 생각된다. 일본 Kumamoto대학의 Egawa는 1956년이래 1986년 현재까지 30년간 유기계 chelate resin을 이용하여 해수uranium을 채취하려는 연구를 계속하고 있다<sup>12~24</sup>. 그는 amidoxime type chelate resin의 제조과정에서 macroreticular type resin이 지니는 uranium ion에 대한 흡착능은 resin의 다공성과 더불어 도입된 chelate 생성기의 양에 의해서 크게 영향을 받을것을 고려하여 RN과 hydroxylamine과의 반응조건, macroreticular type resin 제조시 diluent로 사용되는 non-solvent의 종류와 첨가량, 그리고 사용되는 가교제의 양과 종류에 관하여 정밀한 검토를 시도하였다<sup>10</sup>. 우선 RN과 hydroxylamine과의 반응시에 사용되는 용매에 대하여 언급한다.

이제까지 H<sub>2</sub>O, alcohol, DMF, DMSO가 반응매체로 적합하다는 것이 인식되어 왔지만 uranium의 흡착능과 resin 합성의 경제성으로 부터 H<sub>2</sub>O 또는 methanol 용액을 사용하는 것이 적합한 것

으로 생각된다. RN과 hydroxylamine 수용액과의 반응에 있어서도 부반응으로서 hydroxamic acid의 생성이 발견되고 있지만 종래의 연구결과로부터 hydroxylamine의 농도를 될 수 있는 한 상승시키고 반응조건을 pH7, 60°C, 5~7시간, 또는 80°C, 1~2시간으로 하면 부반응의 진행이 억제되는 것으로 나타나고 있다. Methanol 용액내에서 RN과 hydroxylamine과의 반응에 있어서 그 반응조건이 uranium ion 흡착능에 미치는 영향을 검토한 결과가 Fig.4에 제시되어 있다.

Fig.4의 결과로부터 RN과 hydroxylamine, methanol 용액과의 반응에서는 hydroxylamine 농도 2~5% 용액을 RN의 CN group에 대해서 1~1.5 배 (mole) 가해서 60°C에서 3~5시간 또는 80°C에서 1~2시간 반응시키는 것이 적당한 것으로 판명되었다. 또한 amidoxime chelate resin에서도 resin의 다공성이 uranium ion의 흡착능에 큰 영향을 미치게

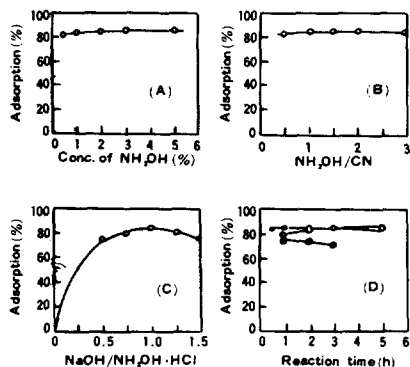


Fig. 4. Reaction of macroreticular acrylonitrile-divinylbenzene copolymer beads with hydroxylamine in methanol.

- (A)  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{CN}^a$  : 1.5, 80°C, 2h  
 (B) Conc. of  $\text{NH}_2\text{OH}$  : 3 %, 80°C, 2h  
 (C) Conc. of  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  : 2%, 80°C, 2h,  
 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}/\text{CN}$  : 1.5  
 (D) Conc. of  $\text{NH}_2\text{OH}$  : 3 %,  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{CN}$  : 1.5  
 ○ : 60°C, ● : 80°C, ⊕ : 100°C

Divinylbenzene content of monomer : 16.2 mol%, Adsorption of U : Resin 0.1g, Sea water 25ml (250μg of U was added in it), Shaking 30°C, 1h

a) Nitrile group in copolymer

되며 resin의 다공성은 uranium ion의 흡착속도에 크게 영향을 미치기 때문에 DVB의 함량이 상이한 RN으로부터 제조된 RNH에 대하여 10ppm uranium 첨가 해수를 사용하여 흡착속도를 검토한 결과가 Fig.5이다. DVB함량이 낮은 RN으로 부터 얻어진 resin은 amidoxime기의 도입량이 크다는 사실에 관계없이 흡착속도가 작았지만 DVB의 함량 10~16mole%로 첨가된 RN으로부터 얻어진 RNH는 양호한 흡착속도를 나타내었다. 이러한 현상은 도입된 amidoxime기의 친수성이 낮기 때문에 팽윤에 의해서 생성되는 micropore가 작아지고 DVB의 함량이 낮아서 물리적인 다공성이

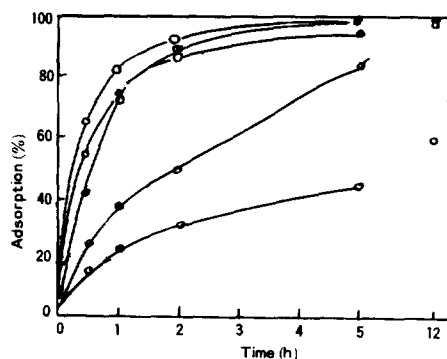


Fig. 5. Effect of crosslinking on the adsorption rate of uranium.

DVB (mole %) : ● 2.6, ⊕ 5.3, ○ 10.7, ● 16.2, ⊖ 21.9

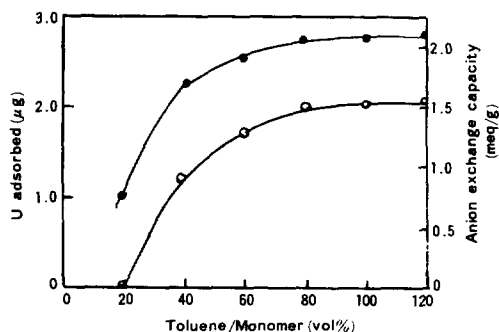


Fig. 6. Effect of toluene during the preparation of chelating resin on the adsorption of uranium.

DVB : 16.2mol%, Reaction : 3%  $\text{NH}_2\text{OH}$   $\text{CH}_3\text{OH}$ , 80°C, 2h

○ : U adsorbed, ● : Exchange capacity

낮은 RNH에서는 염농도가 높은 해수로부터 uranium ion의 resin 내부로의 확산이 느려지기 때문으로 생각된다. Chelate resin matrix의 기공도는 RN의 제조시 사용되는 diluent의 종류와 양에 따라서 변화되는데 가교제로서 DVB의 양을 16.2mole%로 고정하고 diluent로서의 toluene을 AN 단량체에 대해서 20~120%로 변화시켜 가면서 얻어진 RNH가 해수로부터 흡착하는 uranium의 양을 측정하여 Fig.6에 도시하였다.

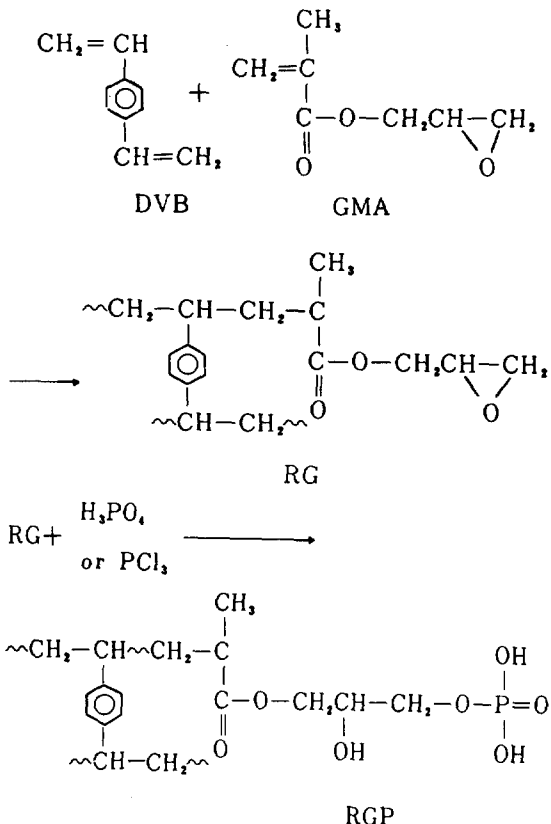
AN 단량체에 대한 toluene의 양이 증가해감에 따라서 uranium ion의 흡착능이 증가되어감을 발견할 수 있다. 이러한 현상은 RN이 hydroxylamine의 methanol 용액속에서 팽윤성이 낮기 때문에 toluene을 많이 사용하여 얻어진 고도의 물리적인 다공성을 지니는 RN에서는 CN group으로 부터 amidoxime group으로의 고분자반응이 용이하게 진행되기 때문으로 생각된다. Toluene을 80~100% (vol.) 사용하여 합성한 RN으로 부터 얻어진 RNH가 양호한 uranium 흡착량과 물리적인 강도를 나타내며 toluene 20%(vol.)를 사용한 RN으로부터 얻어진 RNH는 uranium 흡착량을 거의 나타내지 않게 된다. 이상의 결과로부터 RNH가 나타내는 uranium 흡착량은 수지의 다공성에 의해서 크게 영향을 받게 됨을 알 수 있다. 해수로부터 양호한 uranium 흡착능을 지니는 amidoxime type chelate resin을 얻기 위해서는 가교제로서 DVB를 10~16% (mole) 정도 사용하면서 diluent로서 toluene, xylene을 AN 단량체에 대해서 80~100% (vol.) 첨가하면 된다. 다공성으로서 평균기공반경 160~220Å, 비표면적 100~130m<sup>2</sup>/g, 세공용적 0.4~0.7ml/g 정도를 지니는 구상 공중합체가 적당하다고 보고하였다.

### 최근의 발전 동향

Uranium ion에 대하여 흡착능이 뛰어난 polystyrene계 chelate resin과 amidoxime chelate resin의 개발과정에서 아주 최근에 이루어진 몇가지 방법을 소개한다.

#### 1) Glycidyl methacrylate-DVB copolymer

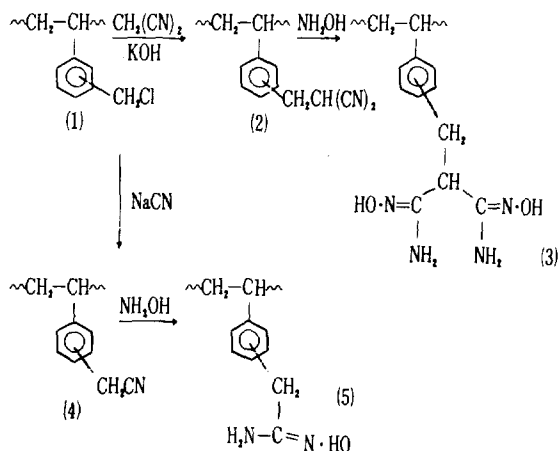
(RG)와 poly(glycidyl methacrylate) bead를 phosphoric acid 또는 phosphorous oxychloride와 반응시킴으로써 phosphoric acid group을 지니는 macroreticular type cation exchange resin (R-GP)를 다음과 같이 제조하였다<sup>25</sup>.



RG bead의 phosphorylation은 85% phosphoric acid와 80°C에서 3시간 반응시킴으로써 완결시켰다. glycidyl methacrylate-DVB (2% mole) copolymer로 부터 얻어진 RGP는 Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>에 대하여 뛰어난 흡착능을 나타냈으며 poly(glycidyl methacrylate)로부터 얻어진 RGP는 Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 등에 대해서 흡착능을 나타내었다.

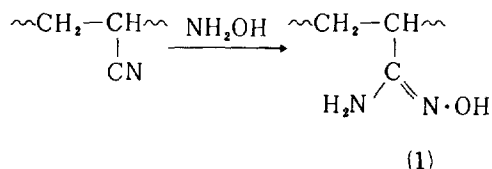
2) 지금까지 amidoxime type chelate resin은 polyacrylonitrile과 hydroxylamine을 반응시켜서 얻는 것이 일반적이었다. 즉 amidoxime type chelate resin의 matrix는 polyacrylonitrile이었다. 그러나 최근 다음과 같이 dicyanoethylated poly-

styrene인 poly {1,4-[2,2-dicyanoethyl phenyl] ethylene} (2)를 phase transfer catalyst 존재하에서 hydroxylamine과 반응시킴으로써 2개의 amidoxime group을 지니는 polystyrene계 amidoxime chelate resin을 제조하였다<sup>26</sup>.



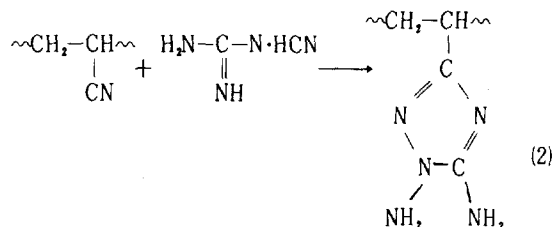
Styrene 단위당 2개의 amidoxime group을 지니는 resin(3)은 resin(5)에 비해서 해수 uranium ion에 대한 흡착능이 월등히 우수하였다. Resin(3)의 뛰어난 uranium 흡착능은 2개의 amidoxime group이 1개의 styrene unit에 존재하면서 uranium에 대해서 효과적인 배위작용을 이룩하기 때문으로 생각된다.

3) Acryl 섬유의 개질에 의한 uranium 흡착제의 개발.



Acryl fiber에 hydroxylamine을 작용시킴으로써 섬유상에 amidoxime group을 지니는 uranium 흡착제의 보고가 있었는데 acryl fiber를 hydroxylamine으로 처리할때 반응조건에 따라서 얻어지는 Amidoxime fiber (A·O)의 성질이 영향을 받게 된다. acryl fiber를 methanol 용액속에서 직접 가열 환류하여 반응시키면 얻어진 생성물은 brittle한 섬유가 되어 버린다. 그러나 실온에서 일정시간 동안 방치시킨 다음 가열하면 부드러운

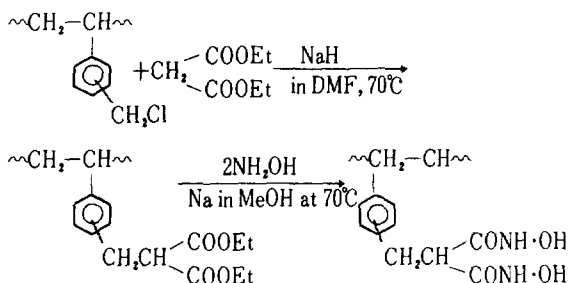
A·O를 얻을 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 A·O를 장시간 물속에 침지하면 물은 약 alkali성이 되고 ammonia 발생을 동반하는 변질이 예상된다. 그래서 A·O를 중성수용액중에서 열처리(A·O-1), 1mole/dm<sup>3</sup> 염산용액중에서 처리(A·O-H), 1mole/dm<sup>3</sup> NaOH 수용액속에서 처리(A·O-OH)한 sample에 대한 uranium ion의 흡착능을 조사한 결과 산처리(A·O-H), alkali처리(A·O-OH)에 의해서 화학적인 변질이 수반되지만 이에 관계없이 뛰어난 흡착능이 유지된다. 또한 amino group과 di-cyandiamide의 반응에 의하여 diaminotriazine를 형성하는 반응에 착안하여 다음과 같이 이 반응을 acryl fiber에 적용하여 diaminotriazine fiber



(T·A)를 얻었다<sup>27</sup>. T·A섬유는 초산 uranyl 용액으로 부터는 uranium ion을 흡착하지만 uranium 첨가 인공해수로 부터는 거의 uranium ion을 흡착하지 않는다. 그러나 A·O fiber는 uranium 첨가 인공해수로 부터도 uranium ion을 흡착하였다.

4) Hydroxamic acid group을 지니는 dihydroxamic acid계 chelate resin의 제조.

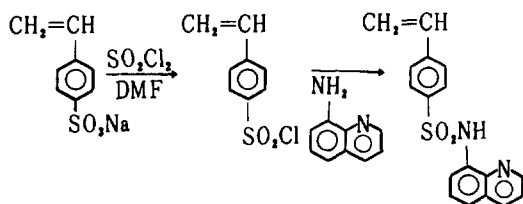
Macroreticular type chloromethylpolystyrene resin matrix를 제조하고 다음의 반응을 통하여 hydroxamic acid group을 지니는 chelate resin을 제조하였다<sup>28</sup>.





7) N-(8-quinol)-*p*-styrene sulfonamide chelate resin의 합성.

SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>과 amine(RNH<sub>2</sub>)의 반응에서 얻어지는 sulfonamide(-SO<sub>2</sub>NHR)는 금속ion에 대한 선택적 결합능이 뛰어나지만 chelate reagent로서 별다른 보고가 없었다. 선택분리용 고분자 신소재의 개발에 관한 연구의 일환으로서 sulfonamide와 quinoline환의 질소를 배위자로 하는 새로운 단량체를 합성하여 그 중합 및 금속ion에 대한 선택성이 조사되었다. *p*-Styrenesulfonyl chloride (PSSC)의 합성은 다음에 제시된 바와 같다<sup>31</sup>.

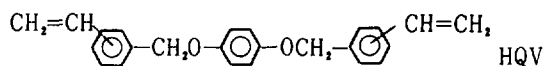
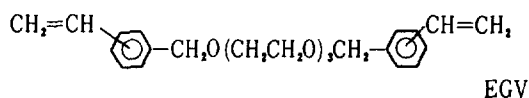


QSSA m.p. 117~118°C

QSSA와 15종의 금속에 대해서 chelate성을 조사하였는데 Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>의 6종만이 chelate를 형성하였다. Chelate의 조성은 금속ion에 대하여 배위자 2의 비율이었다. QSSA는 단독중합뿐만 아니라 각종의 vinyl 단량체와 공중합 될 수 있으며 poly-QSSA는 단량체와 동일한 chelate 형성능을 갖는다.

8) 친수성 가교제를 합성하여 polystyrene계 chelate resin의 친수성 상승.

Polystyrene계 chelate resin에서는 가교제로 DVB가 사용되는데 가교제를 DVB로 부터 친수성이 예상되는 가교제인 triethyleneglycol bis(vinylbenzyl) ether(EGV)와 hydroquinone bis(vinylbenzyl) ether(HQV)를 합성하여 가교제로 사용함으로써 chelate resin의 친수성 향상을 꾀하였는데 이러한 시도는 DVB이외의 친수성 가교제를 사용한다는 관점에서 의미있는 일이다<sup>32</sup>.



Amidoxime type chelate resin의 제조에서 tetraethyleneglycol dimethacrylate를 가교제로 사용하면 친수성이 향상되어 uranium ion에 대한 흡착능이 상승되었다는 보고가 있었으나, 이 가교제는 ester group을 지니고 있기 때문에 산처리에 의한 chelate resin의 탈착, 재생과정에서 가수분해의 위험성이 있기 때문에 내가수분해성이 양호한 ether group을 지니는 친수성 가교제인 EGV와 HQV를 합성하여 사용함으로써 그 결과를 검토하였는데 chloromethylpolystyrene에서 근거하는 dihydroxamic acid type chelate resin에서는 EGV와 HQV의 효과가 크게 나타나지 않으나 N, N-dimethylacrylamide에 근거하는 dihydroxamic acid type chelate resin에서는 uranium ion에 대한 흡착능의 증대가 발견되었다.

9) Sulfonamide group을 지니는 polystyrene bead를 제조하여 해수uranium ion의 흡착능 측정.

Polystyrene bead로 부터 다음과 같이 sulfonamide기를 지니는 흡착제를 제조하여 그의 uranium 흡착능과 uranium 흡착과정에서 용액속에 공존하는 ion의 영향을 조사하였다<sup>33</sup>.

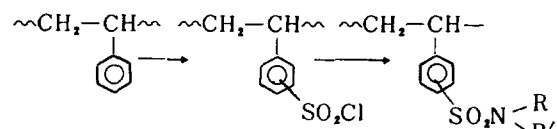


Table 5에 합성되었던 sulfonamide계 흡착제와 그의 uranium 흡착량을 정리하였다.

Pst-Imi, Pst-Ala, Pst-Gly, Pst-Sar 등 carboxyl group을 지니는 polystyrene sulfonamide

Table 5. Preparation of Polystyrene Beads Having Sulfonamide Group

| Absorbent |                                                 | Uranium adsorbed(mg/g) |
|-----------|-------------------------------------------------|------------------------|
| Pst-Imi,  | R=R'=CH <sub>2</sub> COOH                       | 3.6                    |
| Pst-Ala,  | R=H, R'=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH    | 3.4                    |
| Pst-Gly,  | R=H, R'=CH <sub>2</sub> COOH                    | 2.4                    |
| Pst-Sar,  | R=CH <sub>3</sub> , R'=CH <sub>2</sub> COOH     | 2.2                    |
| Pst-A     | R=R'=H                                          | 0.04                   |
| Pst-DEA   | R=R'=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH         | 0.04                   |
| Pst-AP    | R=H, R'=CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )·OH | 0                      |

**Table 6.** Adsorbent Prepared from Maleic Anhydride Copolymers and Extraction of Uranium from Sea Water

| Adsorbent | Ligand                                                                                                                                               | Uranium adsorbed ( $\mu\text{g/g}$ ) | Recovery (%) |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| I         | $\begin{array}{c} -\text{CH}\cdot\text{COOH} \\   \\ -\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{array}$                                                         | 1.4                                  | 5            |
| II        | $\begin{array}{c} -\text{CH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{OH} \\   \\ -\text{CH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{OH} \end{array}$                             | 2.6                                  | 7            |
| IV        | $\begin{array}{c} -\text{CH}\cdot\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{array}$                                    | 0.1                                  | 0.1          |
| V         | $\begin{array}{c} -\text{CH}\cdot\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \\   \\ -\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{array}$                            | 0.1                                  | 0.1          |
| VI        | $\begin{array}{c} -\text{CH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{array}$             | 4.3                                  | 9            |
| VII       | $\begin{array}{c} -\text{CH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{array}$ | 4.3                                  | 19           |
|           | $\text{TiO}_2$                                                                                                                                       | 5.8                                  |              |

가 uranium 첨가 인공해수로 부터 uranium ion을 흡착하였다. Pst-Imi의 uranium ion 흡착에서 공존하는  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ion은 uranium ion의 흡착을 방해하는데  $\text{Ca}^{+2}$  ion의 방해가 더욱 크게 나타난다고 보고하였다.

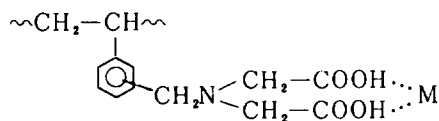
10) 무수말레인산 공중합체의 uranium 흡착성 검토.

무수말레인산 공중합체는 각종 구핵시약과 반응하여 화학적으로 안정한 치환기로 유도될 수 있기 때문에 다음과 같이 몇종의 무수말레인산 공중합체를 합성하여 uranium ion에 대한 흡착능을 조사하였다<sup>34</sup>. Table 6에 이들이 제조한 무수말레인산 공중합체로부터 유도되는 chelate resin과 그의 uranium 흡착능을 정리하였다.

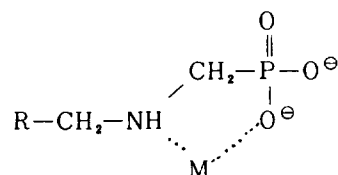
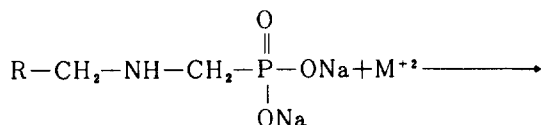
Table 6에서와 같이 hydrazide 유도체인 VI, VII이 단순한 구조이지만 양호한 흡착능을 지니고 있음을 알 수 있다.

위에서 언급된 연구이외에 최근 상업적으로 시판되고 있는 chelate resin은 다음과 같은 것이 있다<sup>35</sup>.

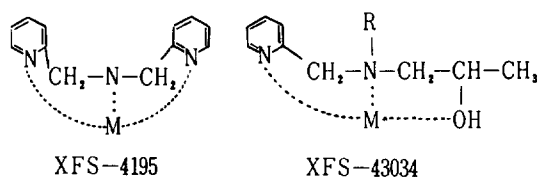
#### 1) Amino-acetate type



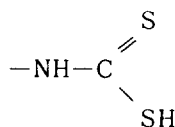
#### 2) Amino-phosphoric type



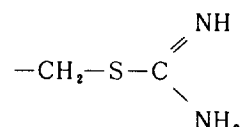
#### 3) Picotylamine type



#### 4) Carbamate type



#### 5) Isothiuronium type



이제까지 해수uranium 채취를 위하여 발전되어 온 유기계 chelate resin의 역사를 간단히 살펴보고, 그 문제점과 보완되어야 할 점들을 서술하였다. 해수uranium 채취에 이용될 수 있는 다른 종류의 chelate resin도 많고 새로이 발견된 uranium ion에 대해서 친화력을 지니는 functional group도 많으나 지면상 생략하기로 한다. 참고문헌을 참고하기 바란다.

### 결 론

1950년대 Harwell 연구소에서 해수uranium 채취를 위한 유기계 chelate resin의 개발을 개시한 이래 가장 흡착능이 뛰어난 유기 chelate resin은 초기에 발견되었던 resorcinol arsonic-formaldehyde resin이었으나 실용화되지 못한 이후

uranium ion에 대해서 뛰어난 흡착능을 지니는 functional group은 아직 발견되지 않고 있는 상태이다. 1986년 현재상태에서는 해수uranium 채취에서 유기계 chelate resin이 권장되고 있다고 말할 수 없는 실정이다. 기존의 유기계 chelate resin에서 개선이 이루어지고 uranium ion에 대해서 획기적인 흡착능을 지니는 functional group이 발견된다면 해수uranium 채취에서 유기계 chelate resin이 차지할 수 있는 비중은 증대될 것이다.

Polystyrene계 chelate resin과 amidoxime

type chelate resin이. 현시점에서는 개질의 가능성이 무한 한듯하며, chelate resin matrix를 형성하는 resin matrix에 대한 이론적인 연구가 수반되어야 할 것으로 생각된다. 특히 amidoxime type chelate resin은 polyacrylonitrile fiber로부터 직접 제조될 수 있기 때문에 섬유공학과 서로 연관되어 발전될 수 있을 듯하다. 또한 유기계 chelate resin은 일반적인 분리형 신소재로 인식되어야 하는데 그 이유로서 해수uranium 채취뿐만 아니라, 최근에는 핵공학과 연결되면서 nuclear fuel cycle의 거의 모든 분야에서 그 중요성이 급증하고 있기 때문이다.

마지막으로 transuranium element의 분리와 제조에 ion exchange resin과 chelate resin의 이용예를 11,36~41 한가지 제시하면서 총설을 맺기로 한다.

## 참 고 문 헌

1. O. Noboru, *Nippon Kaisui Gakkai—Shi*, **30**, 3 (1976).
2. M. Kanno, *Nippon Genshiryoku Gakkashi*, **23**, 36 (1981).
3. O. Noboru, *Genshiryoku Kogyo*, **24**, 27 (1974).
4. O. Noboru, *Nippon Kaisui Gakkashi*, **34**, 3 (1980).
5. 전동원, 한국섬유공학회지, **23**, 65 (1986).
6. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2045 (1984).
7. 전동원, 이화여자대학교 생활과학연구원 논총, 투고중
8. 전동원, 한국섬유공학회지, **23**, 32 (1986).
9. 홍성일, 전동원, 서정옥, 한국섬유공학회지, **21**, 100 (1984).
10. H. Egawa, H. Maeda, and T. Nonaka, 일본화학회지, **11**, 1767—1772, (1980).
11. IAEA, "Uranium Extraction Technology" p. 113, OECD, 1983.
12. H. Egawa, and H. Hiroshi, 일본화학회지, **7**, 958—959, 1979.
13. K. Sugasaki, S. Katoh, and N. Takai, *Separation Science and Technology*, **16**, 971 (1981).

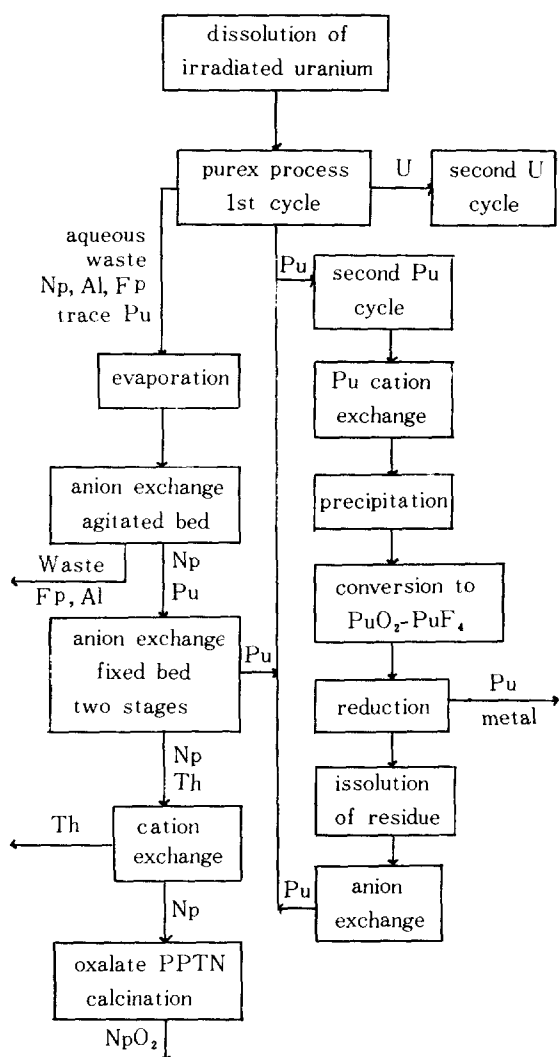


Fig. 7. Ion exchange in reprocessing irradiated uranium.

14. T. Kitamura, K. Sakane, and S. Katoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2305 (1982).
15. T. Nobuharu, *Seimitsu Kikai*, **48**, 562 (1982).
16. I. Tabushi, Y. Kobuke, N. Takao, and T. Aoki, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 445 (1984).
17. H. Egawa, and H. Saeki, *공업화학잡지*, **74**, 772 (1971).
18. H. Egawa, and K. Sugahara, *공업화학잡지*, **74**, 1026 (1971).
19. H. Egawa, and M. Takahara, *일본화학회지*, **9**, 1786 (1973).
20. H. Egawa, and H. Maeda, *일본화학회지*, **3**, 518 (1976).
21. H. Egawa, and H. Maeda, *熊本大學工學部 研究報告*, **24**, 85 (1976).
22. H. Egawa and H. Maeda, *일본화학회지*, **7**, 1043 (1978).
23. H. Egawa, T. Nonaka, and H. Maeda, *일본화학회지*, **12**, 756 (1970).
24. H. Egawa, Y. Jogo, and H. Maeda, *일본화학회지*, **12**, 1760 (1979).
25. H. Egawa and T. Nonaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3239 (1985).
26. M. Kise and H. Sato, *Makromol. Chem.*, **186**, 2449 (1985).
27. M. Sakuragi, K. Ichimura, S. Fujishie, and M. Kato, *Bulletin of Research for Polymers and Textiles*, No. 148, 7—11, 1985.
28. T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaka, and M. Sakuragi, *Bulletin of Research for Polymers and Textiles*, No. 148, 21—28, 1985.
29. M. Sakuragi, K. Ichimura, Y. Suda, and T. Marumo, *Bulletin of Research for Polymers and Textiles*, No. 148, 33—39, 1985.
30. S. Furuya and S. Ohnishi, *Bulletin of Research for Polymers and Textiles*, No. 148, 49—52, 1985.
31. S. Furuya and K. Mizoguchi, *Bulletin of Research for Polymers and Textiles*, No. 148, 53—58, 1985.
32. M. Sakuragi and K. Ichimura, Y. Suda, T. Hirotsu, *Bulletin of Research for Polymers and Textiles*, No. 148, 29, 1985.
33. M. Sakuragi and K. Ichimura, Y. Suda, No. 148, 17—20, 1985.
34. M. Sugaragi, K. Ichmura, M. Fujita, and Y. Abe, *Bulletin of Research for Polymers and Textiles*, No. 148, 13—16, 1985.
35. IAEA, "Uranium Extraction Technology" p. 111—p. 112.
36. John Sherman (editor), "Adsorption and Ion Exchange-progress and Future Prospect," AICHE Symposium Series, 233, Vol. 80, 1984.
37. Y. M. Ma, D. O. Coony, and A. L. Hines, "Adsorption and Ion Exchange—'83" AICHE Symposium Series, 230, Vol. 79, 1983.
38. J. R. Merriman and Manson Benedict, "Recent Developments in Uranium Enrichment," AICHE Symposium Series, 221, Vol. 78, 1982.
39. IAEA, "Nuclear Energy and Its Fuel Cycle," OECD, 1982.
40. IAEA, "Safety of the Nuclear Fuel Cycle," OECD, 1981.
41. IAEA, "Dry Storage of spent Fuel Elements," OECD, 1982.