

## 음이온교환수지를 이용한 우라늄의 흡·탈착 특성

황인성<sup>1)</sup> · 이원근<sup>1)</sup> · 전종혁<sup>1)</sup> · 김영훈<sup>1)</sup> · 정경우<sup>2)</sup> · 이진영<sup>2)</sup> · 김준수<sup>2)</sup> · 한 춘<sup>1)\*</sup>

### Characteristics of Uranium Adsorption/Desorption using Anion Exchange Resin

Insung Hwang, Wongeun Lee, Jonghyuk Jeon, Younghun Kim, Kyeong woo Chung,  
Jin-Young Lee, Joonsoo Kim and Choon Han\*

**Abstract :** In this study, adsorption/desorption characteristics of uranium ion was investigated using an anion exchangeresin. After anionization of uranyl( $UO_2^{2+}$ ) ion, batch tests were conducted using A500/2788 as an anion exchange resin. Adsorption tests were conducted for various concentrations of acid, temperatures, concentrations of uranium ions and adroption times whereas desorption tests were conducted for various concentrations of  $H_2SO_4$  and reaction times. According to test results, the highest adsorption of uranium ion was obtaine in 0.01 M  $H_2SO_4$  solution while the adsorption decrease in the strong acidic solution. Also, the adsorption rate was found to adsorption capacity. Furthermore, the adsorption results were found to respond well to Langmuir isotherm equation and follow the pseudo second-order kinetic model. In case of desorption tests, the high desorption was obtained in concentrated  $H_2SO_4$  solutions. Desorption of more than 70% was obtained at the beginning of 60 minutes while the desorption rate decreased gradually and reached to the equilibrium after 6 hours.

**Key words :** Uranium, Adsorption, Ion exchange resin, Isotherms, Desorption

**요약 :** 본 연구에서는 음이온교환수지를 사용하여 우라늄 이온의 흡탈착특성을 고찰하였다. 따라서 uranyl( $UO_2^{2+}$ ) 이온을 음이온화한 후 음이온교환수지 A500/2788을 이용하여 산농도, 온도, 우라늄의 농도, 반응 시간에 따른 흡착실험과 황산농도, 반응시간에 따른 탈착실험을 수행하였다. 실험결과, 황산 0.01 M에서 가장 높은 흡착률을 보였으며 농도가 높아질수록 흡착률은 감소하였다. 반응온도가 증가할수록 흡착반응속도는 증가 하였으나 최대흡착량에는 영향을 미치지 않았다. 한편, 흡착등온실험결과, 본 흡착은 Langmuir 등온식에 부합하며, 반응속도는 2차임이 확인되었다. 황산의 농도에 따른 탈착실험에서는 농도가 증가할수록 탈착률이 높아졌으며, 초기 60분 동안 70%이상 탈착이 이루어진 후 탈착속도가 점차 감소하여 6시간이후 탈착평형에 도달하였다.

**주요어 :** 우라늄, 흡착, 이온교환수지, 흡착등온, 탈착

## 서 론

우라늄은 자연에서 발견되는 원소 중에서 원자 번호가 가장 큰 원소로 원자력 발전소의 전기 생산 원료로 쓰인다. 원자력은 실증된 에너지 공급기술로서 대규모

공급능력과 친환경/경제성을 구비하고 있어 온실가스 배출 감축의무 이행과 환경보전, 석유자원의 대체와 에너지안보의 강화 등의 목표로 선진국을 비롯하여 개도국 및 우리나라 또한 원전 도입을 적극 추진하고 있다. 이렇게 우라늄의 수요가 급증하고 있는 추세에 세계최고의 원전기술력을 보유한 프랑스는 세계 각지에서 우라늄을 거의 100% 자체개발하고 있으며 원전비중이 40%로 우리나라와 비슷한 일본도 우라늄 자체 개발률이 15%나 되는 실정이나(Marino, 2008), 우리나라의 경우 국내 전력생산의 40%를 차지하고 있는 핵심 에너지원임에 불구하고 농축 기술의 부재로 지금까지 원자력 발전용 우라늄 원료 전량을 해외수입에 의존하고 있다. 국

2013년 3월 19일 접수, 2013년 6월 3일 심사완료

2013년 6월 13일 게재확정

1) 광운대학교 화학공학과

2) 한국지질자원연구원 광물자원연구본부

\*Corresponding Author(한 춘)

E-mail; chan@kw.ac.kr

Address; Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul, Korea

내 정읍산, 보령산, 섬진강유역의 0.34%이상의 우라늄을 포함하고 있는 모자나이트층이나 대전 옥천계유역 화강암대에 위치한 함우라늄의 흑색셰일이 분포되어있어(KIGAM, 1999), 최근 우라늄의 분리·회수에 관한 연구가 이루어지고 있다.

우라늄을 분리 회수하기 위한 방법으로는 용매추출법(Amaral and Morais, 2010), 이온교환법(Singh *et al.*, 1997; Srncik *et al.*, 2009; Lam *et al.*, 2010), 추출 크로마토그래피 및 침전법 등이 있으며, 침전법은 용액에서 어떤 물질을 침전시킬 때, 단독이면 침전하지 않을 다른 물질이 주침전과 함께 침전시키는 방법으로 공정 중 발생하는 불순물의 제거가 어렵기 때문에 제품의 성형이나 성능에 좋지 않은 영향을 준다. 용매추출법은 침출 용액의 산도에 따라 산성, 중성, 염기성 용액에서 침출하여 분리하는 방법으로 최근 수십년간 연구원들은 용매추출법을 통하여 침출액에서의 우라늄 분리 및 회수를 연구하고 있다. 그러나 용매추출법에 의한 우라늄의 분리·회수는 추출제에 따라 특정 조건에서 상분리가 느리게 일어나고 부유물과 쉽게 침전물을 형성하며 용액에 함유되어있는 다른 금속원소들과의 분리에 어려움이 있다.

한편 이온교환수지는 우라늄처럼 분리가 어려운 금속원소의 분리나 용액내 소량 함유된 금속원소의 분리 및 불순물의 선택적인 제거가 가능하고, 공정의 준비과정 및 사용이 편리하고 사용 후 재생을 통한 재사용이 가능하기 때문에 경제성에 의한 경쟁력 측면에서 많이 이용되고 있어 이온교환수지를 통한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이온교환수지에 의한 우라늄 분리 mechanism 및 반응식에 대한 구체적인 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 uranyl acetate로 제조한 모의용액으로부터 우라늄의 분리·회수에 사용되고 있는 강염기성 이온교환수지인 Purolite社의 A500/2788을 사용하여 우라늄 분리·회수 시 영향을 미치는 인자에 대해 고찰하고, 이온교환기구 및 반응식을 도출하고자 하였다.

## 실 험

### 음이온교환수지

흡착제로 사용된 이온교환수지 Purolite社 A500/2788은 macroporous type의 구조이며 styrene과 divinylbenzene으로 가교된 polystyrene에 Cl<sup>-</sup>형태의 기능기를 갖는 강염기성 음이온교환수지로서 전처리 과정 없이 사용하였다. 실험에 사용한 이온교환수지 A500/2788의 분자구조는 Fig. 1에 나타냈으며 물성은 Table 1에 나타내었다.

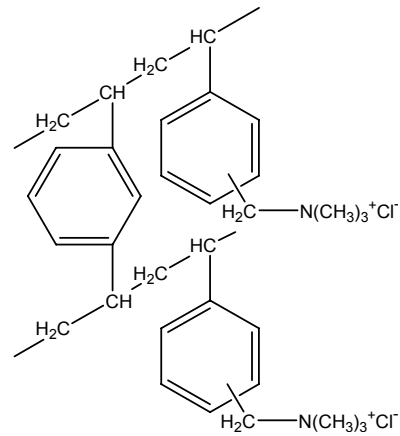


Fig. 1. Structure of A500/2788 resin.

Table 1. Physical and chemical characteristics of A500/2788

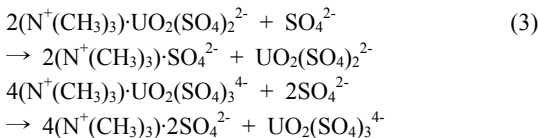
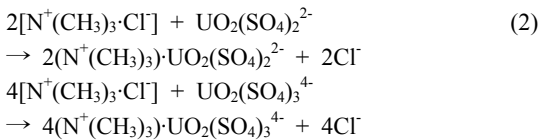
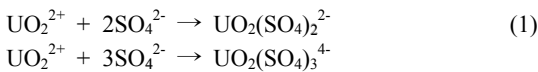
Characteristics	Value
General Description	
Ionic form as shipped	Cl <sup>-</sup>
Functional group	quaternary ammonium
Matrix	crosslinked polystyrene
Structure	macroporous
Appearance	spherical beads
Physical and Chemical Characteristics	
Total capacity (min.)	1.15 eq/L
Paricle size range	800 - 1300 μm
Moisture retention	53 - 58%
Specific gravity	1.08
Shipping weight (approx.)	670 - 700 g/L
Temperature limit	100 °C

### 시약 및 기기

모의용액은 한국지질자원연구원(KIGAM)으로부터 공급받은 uranyl acetate(SPI-Chem) 0.1 M 수용액을 실험에 필요한 농도로 증류수에 용해시켜 사용하였으며 용액의 산도를 조절하기 위하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Duksan, 95%), HNO<sub>3</sub>(Matsunoen chemicals, 60%), HCl(Duksan, 35%)을 사용하였다. 회분식 반응을 위하여 250 ml의 pyrex 반응조를 사용하였으며, shaking incubator(Lab. Companion Co.)에 교반하여 실험을 진행하였다. 우라늄 이온의 정량분석을 위하여 uranium standard solution(Fluka, 1000 ppm)을 사용하였으며 ICP-OES(Optima 2000DV, Perkin Elmer)로 분석하였다.

**흡·탈착 특성 평가**

흡착실험은 음이온교환수지의 우라늄에 대한 흡착 특성을 평가하기 위하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 uranyl acetate 수용액을 첨가하여 uranyl(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)을 uranyl sulfate로 음이온화하여 흡착등온실험 및 흡착속도실험을 수행하였으며, 흡착평형에 도달한 이온교환수지를 회수하여 탈착속도실험을 진행하였다. Uranyl 이온의 sulfate화 반응식은 식 (1)에 나타내었으며 음이온교환수지 A500/2788과 uranyl sulfate의 흡착 반응식은 식 (2), 탈착 반응식은 식 (3)과 같다(Guillaumont *et al.*, 2003; Rahmati *et al.*, 2012).



흡착등온실험은 shaking incubator를 이용한 회분식으로 수행하였으며, 이온교환수지의 양을 0.5 g으로 고정하고 산성 용액의 농도에 따른 흡착능 평가실험과 우라늄의 농도를 변화시킨 등중량 조건의 흡착등온실험을 각각 수행하였다. 산성 용액의 농도에 따른 흡착능 평가실험은 각각 0.01 M~0.03 M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl 수용액 100 ml에 uranyl acetate를 첨가하여 우라늄 400 mg/l의 용액을 제조하여 이온교환수지 0.5 g을 298 K, 200 rpm의 조건에서 24시간동안 교반하는 방법으로 실시하였다. 흡착등온실험은 9.8~489.5 mg/l의 우라늄 이온을 함유하는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 M 수용액 100 ml에 이온교환수지 0.5 g을 첨가하여 298 K, 200 rpm 조건에서 24시간동안 교반하였다. 흡착속도실험은 406.7 mg/l의 모의용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 M)에 이온교환수지 0.5 g을 첨가하여 온도별(298 K, 308 K, 318 K)로 1~1440분 동안 200 rpm으로 교반하여 각 시간별로 시료를 채취하였다.

탈착실험은 황산의 농도에 따른 우라늄 이온의 탈착능 평가실험과 탈착속도실험을 수행하였다. 이를 위해 387.8 mg/l의 모의용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 M) 100 ml에 이온교환수지 0.5 g을 첨가하여 24시간 동안 교반하는 흡착실험을

실시한 후 이온교환수지를 수거하여 건조하였다. 황산의 농도에 따른 탈착능 평가실험은 준비된 이온교환수지를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 M~2.0 M로 제조한 수용액 100 ml에 넣고 24시간 교반 후 시료를 채취하는 방법으로 실시하였다. 탈착속도실험은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.75 M 수용액 100 ml에 이온교환수지를 넣고 1~1440분 동안 교반하여 각 시간별로 용액을 채취하였다.

이온교환수지의 흡착량은 흡착실험이 완료된 후 모의용액내 우라늄의 잔류농도를 측정하여 식 (4)을 이용하여 구하였으며,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4)$$

여기서,  $q_e$ 는 흡착평형 상태에서 이온교환수지 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $C_0$ 는 모의용액내 우라늄의 초기농도(mg/L),  $C_e$ 는 이온교환수지의 흡착평형 후 모의용액내 우라늄의 잔류농도(mg/L),  $V$ 는 모의용액의 부피(L),  $W$ 는 이온교환수지 투여량(g)을 나타낸다.

**결과 및 고찰**

**산용액의 농도별 효과**

Uranyl acetate 수용액의 우라늄은 수용액상에서 양이온으로 존재하기 때문에 황산, 염산, 질산을 농도별로 첨가하여 음이온화 유도하여 흡착실험을 진행하였다. Fig. 2와 같이 염산과 질산에서는 흡착이 전혀 이루어 지지 않았으며, 황산 0.01 M에서 78.11%의 흡착률을 보였으며, 황산의 농도가 높아질수록 흡착률은 점점 감소하여 0.3

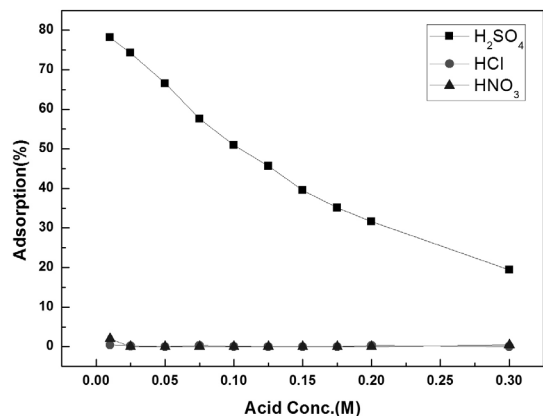


Fig. 2. Effect of acids concentration on the uranium adsorption by anion exchange resin.

M에서는 19.36%의 흡착률을 보였다. 황산, 염산, 질산 내에서 uranyl 이온의 반응은 식 Table 2(Guillaumont *et al.*, 2003)와 같으며 황산에서는 우라늄이 음이온으로 존재하며, 염산과 질산에서는 양이온으로 존재함을 알 수 있다(Grenthe *et al.*, 1992; Guillaumont *et al.*, 2003; Rahmati *et al.*, 2012). 이는 황산 0.01 M의 농도에서 우라늄이 충분히 uranyl sulfate로 음이온화되어 음이온교환수지에 흡착이 되었음을 확인할 수 있으며, Table 2의 황산과 uranyl 이온간의 형성상수(log<sub>10</sub> K°)를 통하여 UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 이온의 형태가 가장 안정하게 존재하여 이온교환수지와 흡착된다고 보여진다. 황산의 농도가 높아질수록 이온교환수지의 질소 원자가 양성자화되어 우라늄의 흡착을 방해하고(Kim and Park, 2004; Park *et al.*, 2011), 또한 용액내 음이온으로 존재하는 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 또는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 수가 증가하여 이온교환수지에 흡착이 됨으로써 우라늄의 흡착률이 감소된다고 사료된다.

**반응온도의 영향**

산용액의 농도별에 따라 흡착에 미치는 영향에 대한 실험을 통하여 황산 0.01 M에서 우라늄이 음이온화되어 흡착이 잘 이루어짐을 보여줬다. 따라서 황산 0.01 M의 수용액에 uranyl acetate를 첨가하여 400 mg/l 모의용액을 제조하여 실험을 진행하였다. 온도 298 K, 308 K, 318 K에서 이온교환수지 0.5 g을 첨가하여 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 반응온도별 시간에 따른 용액내 우라늄 제거율을 도시화함으로써 이온교환수지에 우라늄 이온이 흡착되는 시간별 흡착속도를 알 수 있다. 반응 조건의 온도가 높아짐에 따라 이온교환수지와 우라늄 이온간의 반응속도 증가에 따른 흡착평형에 도달하는 시간이 짧음을 보였다. 318 K에서는 8시간 이후에 흡착평형에 도달하였으며 308 K에서는 12시간, 298 K는 18시간 이후에 흡착평형에 도달하였다. 모든 온도별에서 용액내 우라늄의 최종제거율은 큰 차이를 보이지 않았는데 이는 온도에 따라 반응속도에만 영향을

줄뿐 이온교환수지에 흡착되는 우라늄 이온의 최대흡착량에는 영향을 주지 않는다는 것을 보여준다.

**음이온교환수지에 의한 우라늄 농도에 따른 흡착 특성**

흡착제의 흡착특성을 평가하기 위하여 다양한 흡착등온식이 사용된다. 흡착등온식은 흡착평형을 기반으로 하여 일정한 온도에서 흡착질의 평형농도와 흡착제의 단위 질량(g)당 평형흡착량을 나타내는 것으로, 이를 통한 흡착 메커니즘을 규명하기 위하여 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin 등온식에 적용시켜 이를 평가하였다.

흡착질의 농도변화를 바탕으로 하는 흡착등온실험은 이온교환수지의 양을 0.5 g으로 고정시키고 우라늄의 농도를 9.8~489.5 mg/l의 범위에서 다양하게 변화시키는 조건으로 용액을 각 100 ml, 교반속도 200 rpm, 반응온도 298 K, 24시간 교반하였다.

**Langmuir와 Freundlich 흡착등온식**

Langmuir 흡착등온식(Langmuir, 1918)은 흡착질이

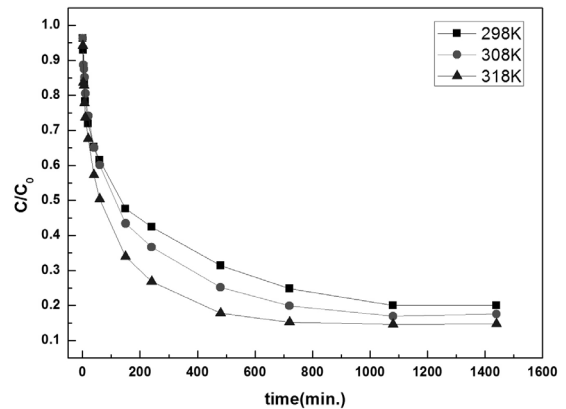


Fig. 3. Effect of temperature on removal of uranium.

**Table 2.** Fomation constant data for uranyl ion (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) compounds in acid solutions (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>) (Guillaumont *et al.*, 2003)

Species	Reaction	log <sub>10</sub> K°
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.150 (±0.020)
UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	4.140 (±0.070)
UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	3.020 (±0.380)
UO <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	0.170 (±0.020)
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (aq)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (aq)	-1.100 (±0.400)
UO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.300 (±0.150)

흡착제의 표면에 단분자층을 형성하는 것에 의해 일어난다고 가정하여 식 (5)로 표현된다. 이 식은 Stumm과 Morgan(1995)에 의해 식 (6)처럼 직선식으로 표현되었으며 본 연구에 적용하여 Fig. 4에 나타내었다.

$$q_e = q_m b C_e (1 + b C_e) \quad (5)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

여기서,  $q_e$ 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $C_e$ 는 흡착전의 평형농도(mg/L)이며, 이 직선식의 기울기 또는 절편으로부터 구한  $q_m$  값은 Langmuir 흡착량으로 사용 흡착제의 이론적인 최대 단분자층 흡착능을 나타낸다.  $q_m$ 과  $b$ (L/mg)는 흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다.

Freundlich 흡착등온식(Freundlich, 1906)은 Langmuir 흡착등온식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 가정을 도입하여 유도된 식이다. 흡착제에 흡착되는 흡착질의 양과 용액의 농도의 관계는  $q_e = K_F C_e^{1/n}$ 로 정의되며 양변에 로그를 취하여 1차식으로 변형할 수 있으며, 본 연구에 식 (7)을 적용하여 Fig. 5에 도시하였다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

여기서,  $q_e$ 는 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $C_e$ 는 용액중의 평형 농도(mg/L)를 의미하며  $K_F$ 와  $n$ 은 Freundlich 상수이다.  $K_F$ ( $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ )는 흡

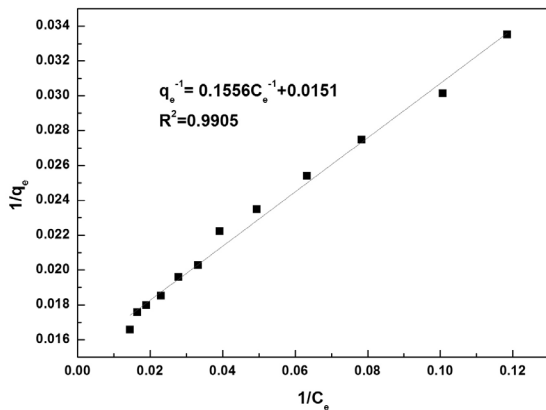


Fig. 4. Langmuir isotherm model for uranium.

착제의 흡착능에 대한 기준이 되는 상수로써 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며,  $n$ 은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로  $n$ 이 2이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며  $n$ 이 1이하인 물질은 흡착이 어렵다(Na *et al.*, 2011). Langmuir 흡착등온선(Fig. 4)과 Freundlich 흡착등온선(Fig. 5)에 따른 상수값을 Table 3에 나타냈다.

본 연구의 농도별 흡착실험으로 Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식에 대한 적합도 분석 결과 Langmuir 흡착등온식의  $R^2$  값이 0.9905로 Freundlich 흡착등온식보다 더 적합하다는 것을 알 수 있었으며 음이온교환수지 A500/2788에 우라늄이 단층(monolayer)으로 흡착된다 사료된다. 또한 Freundlich 상수  $1/n$  값이 0.3177로 계산되었는데, Fukukawa는 0.1~0.5일 때 효과적인 흡착이 가능하다고 하였으므로 이온교환수지 A500/2788에 우라늄 이온의 흡착이 효과적이라는 분석도 가능하다(Fukukawa, 2003).

**Dubinin-Radushkevich와 Temkin 등온흡착식**

Dubinin-Radushkevich 흡착등온식은 흡착에너지나 흡착메커니즘의 분석에 있어 가장 널리 사용하고 있는 등온식으로 식 (8)로 표현된다(Dubinin *et al.*, 1947).

$$q = q_m \exp(-Bx^2) \quad (8)$$

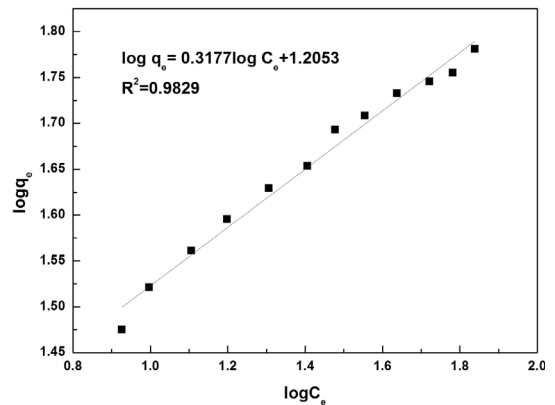


Fig. 5. Freundlich isotherm model for uranium.

Table 3. Langmuir isotherm and Freundlich isotherm constant

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
$q_m$	$b$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
66.00	0.0973	0.9905	16.04	0.3177	0.9829

식 (8)에 대수를 취하여 정리하면 식 (9)이 얻어진다.

$$\ln q_e = \ln q_m - B\epsilon^2 \tag{9}$$

여기서  $q_m$ 은 최대흡착량(mol/g),  $B$ 는 흡착에너지 상수( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ),  $\epsilon$ 은 potential 에너지를 나타내며, 식 (10)로 나타낼 수 있다.

$$\epsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \tag{10}$$

여기서  $R$ 은 기체상수( $\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$ 는 절대온도(K),  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도( $\text{mg/l}$ )를 나타낸다. 본 연구에 Dubinin-Radushkevich 흡착등온식을 적용한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 기울기와 절편으로부터 최대흡착량( $q_m$ )과 흡착에너지( $E$ )를 구할 수 있다. 흡착에너지 상수  $B$ 를 이용하여 구한 흡착에너지  $E=1/\sqrt{2B}$ 를 Table 4에 나타내었다.

흡착제와 흡착질과의 흡착열에너지에 대한 정보를 얻기 위해 널리 사용되는 또 다른 형태의 등온식인 Temkin 흡착등온식을 식 (11)의 형태로 표현하였다(Temkin, 1941).

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 C_e \tag{11}$$

여기서  $q_e$ 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양( $\text{mg/g}$ ),  $\Delta Q$ 는 흡착열에너지 변화량( $\text{J/mol}$ ),  $K_0$ 는 Temkin 상수( $1/\text{mg}$ ),  $R$ 은 기체상수( $\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$ 는 절대온도(K)를 의미한다. Temkin 등온식을 적용하여 Fig. 7에 나타냈으며, Table 4에  $\Delta Q$ 와  $K_0$ 값을 구하였다.

Dubinin-Radushkevich 등온식과 Temkin 등온식을 본 연구에 적용해 본 결과, 각각  $R^2$  값이 0.9892, 0.9949으로 나왔으며, Dubinin-Radushkevich 등온식으로부터 흡착에너지( $E$ )의 값이 13.31  $\text{kJ/mol}$ 로 8~16  $\text{kJ/mol}$ 에 포함되기에 흡착과정을 이온교환으로 설명할 수 있다(Helfferich, 1962). 또한 Temkin 등온식을 통하여 흡착열에너지( $\Delta Q$ )가 0.1773  $\text{J/mol}$  임을 알 수 있다.

**음이온교환 수지에 의한 우라늄의 흡착반응속도**

이온교환수지와 우라늄의 흡착반응속도에 대한 정량적 정보를 얻기 위해 1차 반응속도모델(pseudo-first-order kinetic)과 2차 반응속도모델(pseudo-second-order kinetic)을 사용하여 분석하였다.

1차 반응속도식은 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태에서의 흡착량의 관계를 밝히기 위하여 1898년 Lagergren에 의해 경험적으로 제시되었다(Lagergren, 1898). 이 식은 수용액상의 용해제로부터 용질의 흡착과정을 알기 위해 가장 널리 사용되고 있는 반응속도식 중 하나이며 식 (12)와 같다.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{12}$$

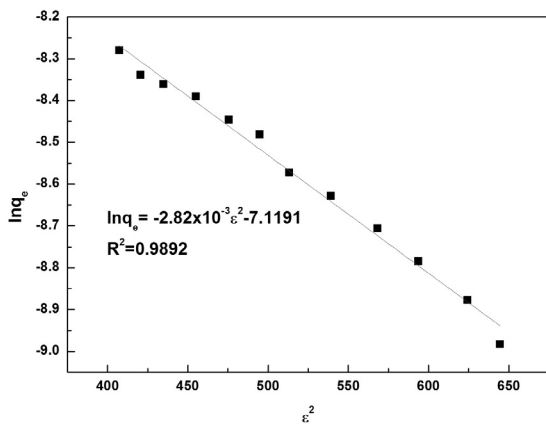


Fig. 6. Dubinin-Radushkevich isotherm model for uranium.

Table 4. Dubinin-Radushkevich isotherm and Temkin isotherm constant

Dubinin-Radushkevich isotherm			Temkin isotherm		
$q_m$	$E$	$R^2$	$\Delta Q$	$K_0$	$R^2$
$8.09 \times 10^{-4}$	13.31	0.9892	0.1773	1.0514	0.9949

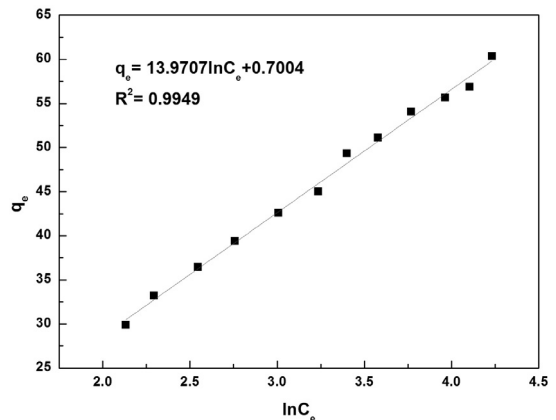


Fig. 7. Temkin isotherm model for uranium.

여기서  $k_1$ 은 1차 반응속도 상수( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$ 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양( $\text{mg/g}$ ),  $q_t$ 는 반응시간  $t$ 에서 흡착제 표면에서의 흡착량( $\text{mg/g}$ ),  $t$ 는 시간( $\text{min}$ ).을 나타낸다. 본 연구에서는 식 (12)를 직선화하여 다음과 같이 변형시켜 적용하였다.

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -K_1 t \tag{13}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{14}$$

여기서  $K_1$ 은 1차 반응속도 상수( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$ 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양( $\text{mg/g}$ ),  $q_t$ 는 반응시간  $t$ 에서 흡착제 표면에서의 흡착량( $\text{mg/g}$ ),  $t$ 는 시간( $\text{min}$ ).을 나타낸다. 흡착속도실험의 결과를 식 (14)에 적용하여 Fig. 8에 나타내었으며, 직선식으로부터 산출한  $K_1$ ,  $q_e$  및  $R^2$  값을 Table 5에 나타내었다.

2차 반응속도식은 고체상에서의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며, Ho와 Mckay에 의해 다음 식과 같이 표현되었다(Ho and Mckay, 1998).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{15}$$

여기서  $k_2$ 는 2차 반응속도 상수( $\text{g/mg}\cdot\text{min}$ ),  $q_e$ 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양( $\text{mg/g}$ ),  $q_t$ 는 반응시간  $t$ 에서 흡착제 표면에서의 흡착량( $\text{mg/g}$ ),  $t$ 는 시간( $\text{min}$ ).을 나타낸다. 식 (15)은 식 (16)과 같은 직선식으로 변형시켜 적용할 수 있다.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{16}$$

위 직선식의 기울기와 절편으로부터  $K_2$ ,  $q_e$  및  $h$  값을 구할 수 있다. 초기 흡착률을 나타내는  $h(\text{mg/g}\cdot\text{min})$ 는 다음과 같은 식을 통해 구할 수 있다(Ghodbane *et al.*, 2008).

$$h = K_2 q_e^2 \tag{17}$$

흡착속도실험의 결과를 식 (16)에 적용하여 Fig. 9에 나타내었으며, 직선식으로부터 산출한  $K_2$ ,  $q_e$ ,  $h$  및  $R^2$  값을 Table 5에 나타내었다.

우라늄 이온에 대한 A500/2788의 흡착실험결과를 1차와 2차 반응속도식에 적용하여 비교하여 보았다. 2차 반응속도식으로부터 얻은  $q_e$  값( $62.03 \text{ mg/g}$ )은 실험으로부터 얻은  $q_{e,\text{exp}}$  값( $65.03 \text{ mg/g}$ )과 근사하게 구해졌으며

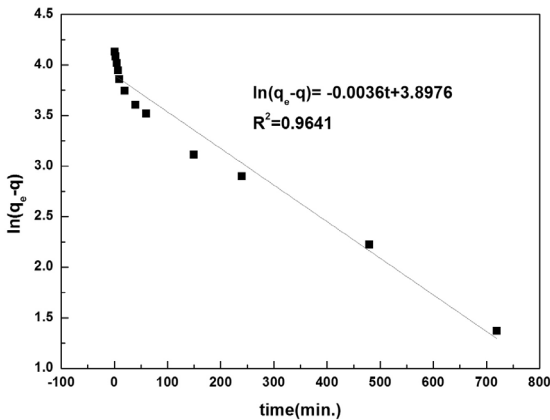


Fig. 8. Pseudo-first-order kinetic fits of uranium by anion exchange resin.

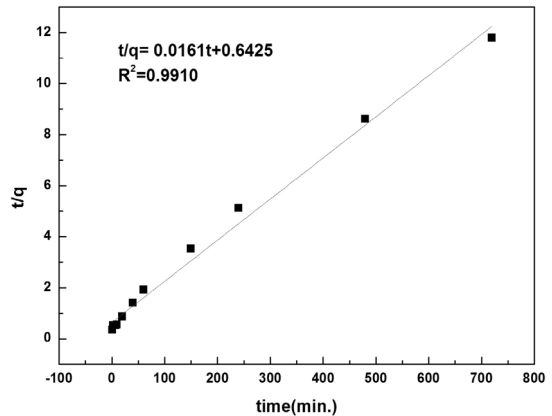


Fig. 9. Pseudo-second-order kinetic fits of uranium by anion exchange resin.

Table 5. Pseudo-first-order and Pseudo-second-order rate constant

Pseudo-first-order			Pseudo-second-order				Experiment
$K_1$	$q_e$	$R^2$	$K_2$	$q_e$	$h$	$R^2$	$q_e(\text{exp})$
$3.62 \times 10^{-3}$	49.28	0.9641	$4.043 \times 10^{-4}$	62.03	1.5562	0.9910	65.03

$R^2$  값 또한 Table 5에서 보여주듯이 1차 반응속도식보다 2차 반응속도식이 좀 더 적합하다는 것을 보여준다.

### 황산용액에서의 우라늄 탈착

황산의 농도가 탈착에 미치는 영향과 시간에 따른 탈착률을 알아보기 위한 실험으로 실험에 앞서 우라늄 387.8 mg/l을 함유하는 모의용액 100 ml를 24시간 교반하여 흡착평형을 이룬 이온교환수지 0.5 g을 사용하여 탈착실험을 진행하였다. 우선 황산 농도별 탈착실험을 통해 황산 0.75 M이상의 농도에서 90%이상, 2.0 M에서 96%로 가장 높은 탈착률을 보였으며, 황산의 농도가 낮아질수록 탈착률은 점점 낮아져 황산 0.25 M에서는 64%의 탈착률을 보였다(Fig. 10).

황산 농도별 실험에 따른 결과를 이용하여 황산 0.75 M 수용액에서의 시간별 탈착실험을 진행해 본 결과, 초

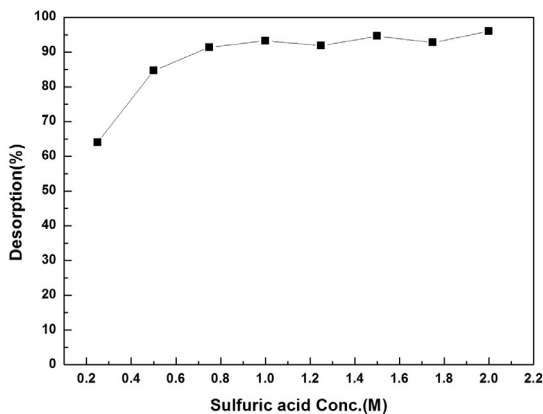


Fig. 10. Effects of sulfuric acid concentration on desorption of uranium.

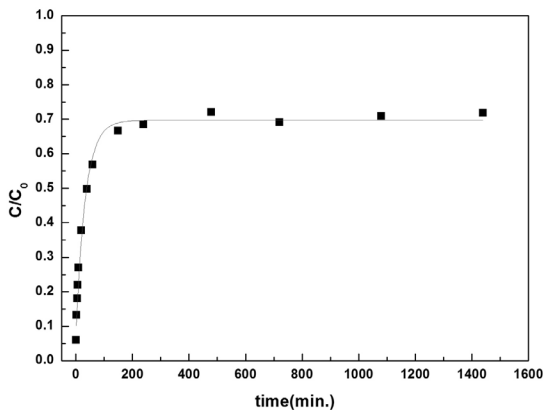


Fig. 11. Desorption of uranium for desorption time.

기 60분동안 빠른 속도로 탈착이 이루어졌다. 그 후 4시간까지 서서히 탈착을 하다가 6시간 이후에서 탈착평형이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 11).

## 결론

우라늄 모의용액으로부터 음이온교환수지 A500/2788을 사용하여 산농도별 흡착실험을 통해 최적 황산 농도에서 등온흡착실험 및 흡착속도실험을 수행하였다. 등온흡착실험을 통해 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin 흡착등온식과 흡착속도실험을 통해 1차 및 2차 반응속도식에 적용시켜 우라늄의 흡착메커니즘에 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

흡착실험에서 질산과 염산용액에서는 흡착이 이루어지지 않았으며, 황산용액에서는 흡착이 이루어 졌으나 황산의 농도가 높아질수록 흡착률이 낮아짐을 알 수 있었다. 온도에 따른 흡착반응에서는 온도가 증가할수록 반응속도에만 영향을 줄 뿐 최대흡착량에는 영향을 주지 않았다. 등온흡착실험에서는 Langmuir와 Temkin 흡착등온식이  $R^2$  값이 0.99이상으로 높게 나타났으며, 흡착속도실험은 1차보다 2차 반응속도식의  $R^2$  값이 0.9910으로 더 높았다. 2차 반응속도식의  $q_c$  값(62.03 mg/g)은 실험값(65.03 mg/g)으로 근접하게 나타났으며 본 연구는 2차에 적합하다는 결론을 얻을 수 있었다. 황산 농도별에 따른 탈착실험에서는 농도가 높아질수록 탈착률이 높아지며, 시간에 따른 탈착속도는 초기 60분동안 빠른 속도로 탈착이 이루어진 후 점차 감소하여 6시간이후 탈착평형에 도달하였다.

## 사사

이 논문은 지식경제부 에너지자원기술개발사업(2010 201030003B-13-3-010)과 2013년도 광주대학교 연구년에 의하여 연구되었으며, 지원에 감사드립니다.

## References

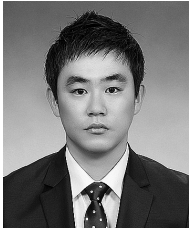
- Amaral, J. C. and Morais, C.A., 2010, "Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction," *Minerals Engineering*, Vol. 23, pp. 498-503.
- Dubinin, M. M., Zaverina, E. D. and Radushkevich, L. V., 1947, "Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors," *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, Vol. 21, pp. 1351-1362.



- Freundlich, H. M. F., 1906, "Over the adsorption in solution," *J. Phys. Chem.*, Vol. 57, pp. 385-470.
- Fukukawa, B. H., 2003, "Activated carbon water treatment technology and management," *Dong hwa Technol.*, pp. 69.
- Ghodbane, I., Nouri, L., Hamdaoui, O. and Chiha, M., 2008, "Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark," *J. of hazardous materials*, Vol. 152, No. 1, pp. 148-158.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Cregu, C. N.-T. and Wanner, H., 1992, *Chemical Thermodynamics Of Uranium*, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, pp. 55-58.
- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D. A., Rand, M. H., Mompean, F. J., Illemassene, M., Domenech-Orti, C. and Ben-Said, K., 2003, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, Vol. 5, ELSEVIER, Amsterdam, Netherlands, pp. 64-75.
- Helfferich, F., 1962, *Ion exchange*, McGraw-Hill, New York, pp. 260-162.
- Ho, Y. S. and McKay, G., 1998, "The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous phase by eucalyptus bark," *The Canadian journal of chemical engineering*, Vol. 76, No. 4, pp. 822-827.
- KIGAM(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources), 1999, "Study on the radionuclides concentrations in groundwater," *NIER(National Institute of Environmental Research)*, pp. 6-33.
- Kim, J. T. and Park, S. K., 2004, "Adsorption of Uranium(VI) Ion Utilizing Cryptand Ion Exchange Resin," *ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, Vol. 17, No. 2, pp. 91-97.
- Lagergren, S., 1898, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Kunglia Svenska Ventenskapsakademiens Handlingar*, Vol. 24, No. 4, pp. 1-39.
- Langmuir, I., 1918, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *J. of the American Chemical Society*, Vol. 40, No. 9, pp. 1361-1403.
- Lam, O. P., Heinemann, F. W. and Meyer, K., 2010, "A new diamantane functionalized tris(aryloxide) ligand system for small molecule activation chemistry at reactive uranium complexes," *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 13, pp. 803-811.
- Na, C. K., Han, M. Y. and Park, H. J., 2011, "Applicability of theoretical Adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(1)," *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 33, No. 8, pp. 606-616.
- Marino, G. P., 2008, "European uranium forum," *Uraniumletter International*, <http://www.goldletterint.com>.
- Park, S. K., Bae, J. S., Hwang, I. S., Lee, J. Y., Yoon, H. S., Kim, J. S. and Han, C., 2011, "Adsorption/Desorption Behavior of Uranium by Synthetic Ion Exchange Resin Using Tetramethylammonium Hydroxide Pentahydrate ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·5H<sub>2</sub>O)," *J. of Korean Society For Geosystem Engineering*, Vol. 48, No. 4, pp.473-482.
- Rahmati, A., Ghaemi, A. and Samadfam, M., 2012, "Kinetic and thermodynamic studies of uranium (VI) adsorption using Amberlite IRA-910 resin," *Annals of Nuclear Energy*, Vol. 39, No. 1, pp. 42-48.
- Singh, D.P., Shishodia, N., Yadav, B.P. and Rana, V.B., 1997, "Synthesis and characterization of bivalent metal complexes of a tetradentate N6 macrocyclic ligand," *Polyhedron*, Vol. 16, pp. 2229-2232.
- Srncik, M., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Körner, W., Krachler, R. and Wallner, G., 2009, "Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids," *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 67, pp. 2146-2149.
- Stumm, W. and Morgan, J. J., 1995, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters(3rd ed.)*, JOHN WILEY & SONS, NEW YORK, NY 10158(USA).
- Temkin, M. I., 1941, "Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules," *J. Phys. Chem. (USSR)*, Vol. 15, pp. 296-332.

**황 인 성**

현재 광운대학교 화학공학과 박사과정  
(本學會誌 第48卷 第4号 參照)

**전 중 혁**

2012년 광운대학교 공과대학 화학공학과  
공학사

현재 광운대학교 화학공학과 석사과정  
(E-mail; jhjeon@kw.ac.kr)

**정 경 우**

1996년 연세대학교 금속공학과 공학사  
1998년 연세대학교 금속공학과 공학석사  
2004년 연세대학교 금속공학과 공학박사

현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원  
(E-mail; case7@kigam.re.kr)

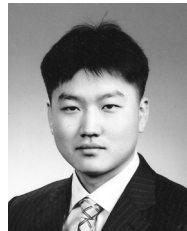
**김 준 수**

현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원  
(本學會誌 第49卷 第1号 參照)

**이 원 근**

2013년 광운대학교 공과대학 화학공학과  
공학사

현재 광운대학교 화학공학과 석사과정  
(E-mail; wongry@nate.com)

**김 영 훈**

2000년 고려대학교 화학공학과 공학사  
2005년 서울대학교 화학생물공학부 공  
학박사

현재 광운대학교 화학공학과 교수  
(E-mail; korea1@kw.ac.kr)

**이 진 영**

현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원  
(本學會誌 第49卷 第1号 參照)

**한 춘**

현재 광운대학교 화학공학과 교수  
(本學會誌 第49卷 第1号 參照)