

우라늄의 분리 및 회수에 관한연구

노 기 환 · 김 준 태*

광주보건대학 환경 위생학과 · *조선대학교 화학과

A study on the seperation and recovery of uranium

Gi-Hwan Rho · Joon-Tae Kim*

Dept.of Environmental Hygiene,Kwangju Health College,Kwangju,Korea

*Dept.of Chemistry,Chosun University,Kwangju,Korea

Abstract

The anionic exchange resins with the Dowex-1 and Amberlite CG-400 form were transformed into resin of sulfate and acetate acid form, respectively. The uranyl complex ions with SO_4^{2-} and CH_3COO^- were adsorbed on the anion exchange resin mentioned above, and these complex ions were eluted as mixture eluents of 0.7M HNO_3 - 0.5M NH_4NO_3 by anion exchange chromatography.

The optimum adsorption conditions of uranyl anion complex ions absorbed on the upper of the resin column were 1.5~2.0ml/min of flow rates at pH 2.0 and adsorptive power of uranyl complex ion of sulfuric acid type were nearly consistent with the Caussion normal distribution curve, whereas the elution state of $UO_2(Ac)_2^{4-}$ with acetic acid type was departed.

The weighing form obtained from resin of sulfuric acid and acetic acid type was U_3O_8 whose recovery was 91.7%.

The possibility of recovering uranium from the monazite sulfate solution using a strong base anion resin, Amberlite CG-400(sulfate form), was successfully recovered more than 90%.

I. 서 론

세계 강대국들은 자국내에서 필요로 하는 에너지원을 충당하기 위해 여러가지 방법으로 에너지 개발을 촉진시켜 오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴시켜 왔으며, 부존자원이 부족한 나라들은 미개발국을 상대로 자원의

해결책을 위해 노력해 왔다. 특히 우리나라는 부존자원이 거의 없는 상태로 획기적인 에너지 공급책이 없는 한 장래의 에너지 수급에 큰 차질을 초래할 것임은 사실이다. 이와같은 이유로 환경을 최대한 보전하면서 에너지원을 구할 수 있는 항구적인 해결책의 하나가 우라늄을 이용한 원자력 산업의 등장이다.

우리나라도 70년대에 고리 1,2호기의 경수형 원자력 발전소가 준공 되면서 본격적인 원자력 발전소가 경북 월성에 건설되면서 핵연료의 국산화가 절실하게 요구 되고 있지만 선진 핵 보유국들의 기술개발 억제정책으로 인한 기술부족으로 핵 연료생산에 많은 어려움이 뒤따르고 있는 실정이다.

이러한 현실의 상황으로 보아 본 연구에서는 처리되는 여러공정에 관한 기술을 축적해서 핵 연료의 국산화를 앞당기고, 환경을 보전하는데 그 목적이 있다.

지금까지 보고된 바에 의한 우라늄을 분리 회수하는 방법으로는 용매추출법, 침전법, 관크로마토그래피법 및 이온교환 크로마토그래피법¹⁻³⁾ 등이 있는데 이온크로마토그래피법을 제외한 방법들은 간단하고 신속하며 대규모의 생산이 가능한 장점을 가지고 있으나 방법에 따라 회수된 우라늄의 순도가 낮거나 사용하는 용매 및 시약등의 손실이 비교적 큰 단점^{4,6)}을 지니고 있다. 그러나 이온교환크로마토그래피법은 다른 방법에 비하여 선택성⁷⁻⁹⁾이 있으며 용액 뿐만 아니라 슬러지 상태의 시료도 정량적으로 분리가 가능하다.

또한 화학 약품의 소비가 비교적 적고 수지를 계속 재생하여 쓸 수 있기 때문에 경제성이 있는 유용한 방법으로 알려져 있다. 특히 Molnar¹⁰⁾ 등이 음이온 교환수지법에 의하여 금속들을 분리하기 시작하였고 Dybensi¹¹⁾ 등은 EDTA를 용리제를 하여 금속 원소들을 단계적으로 분리하여 용리 행동을 밝혀 주고 있다. 대부분의 이온교환 크로마토그래피법에서는 금속 이온에 대한 킬레이트 안정도 상수차를 이용하여 금속 원리들을 분리하고 있다.

이에 대한 연구는 Schwarzenbach¹²⁻¹⁹⁾ 등에 의해서 음이온 및 양이온 교환수지를 이용하여 금속들의 용리현상을 밝힌 바 있다.

특히 Speeding²⁰⁾ Tompkins²¹⁾, Moller²²⁾ 등은 합성수지 용액 및 금속들간의 평형 연구를 하여 많은 기초 자료를 제공하고 있다.

본 연구는 음이온 교환 크로마토 그래피법으로 일정한 우라늄 표준 시료를 황산과 초산에 녹인 다음 pH를 조절하여 흡착 용액으로 하였다.

그리고 Amberlite CG-400과 Dowex-1의 수지를 황산형 및 초산형 수지로 바꾸어 시료들을 흡착²³⁻²⁵⁾시켰다.

실험의 최적 조건을 찾기 위해 pH에 따른 흡착 가

능한 산도 영역과 흡착 유속을 조사 하였으며 이러한 조건하에서 UO_2^{2+} 포함한 황산형 및 초산형 착이온을 흡착시킨 수지의 특성적 구조도 알아 보았다.

또한 UO_2^{2+} 이온의 흡착 특성을 조사하여 그들의 구조를 확인하고 함량을 구하였다. 각 수지관의 흡착 상태는 포화 $K_4Fe(CN)_6^{20}$ 용액으로 적정 확인한후 흡착이 끝난 수지통을 혼합 용리액으로 용리²⁷⁾시킨 다음 용출액을 분취해서 UO_2^{2+} 을 정량한 각 생성물을 고온에서 작열시키고 회화²⁸⁾시켜 U_3O_8 이나 $U_2O_3(Ac)_2$ 의 회수율을 구하고 수지의 활성 흡착 용리의 mechanism을 논의하였으며 최적 실험조건으로 섬진강 지역의 모나자이트 시료를 처리하여 일차적으로 핵 연료 출발 물질인 U_3O_8 을 분리 회수 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 기기

금속의 분리를 위한 음이온 교환 수지는 Aldrich 사제 Dowex-1 및 Amberlite CG-400으로 각각 100-200mesh였다.

그리고 분리 대상 물질들은 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 는 Aldrich사 제품이었고, pH meter는 Corning계 model 5를, 전기로와 Vacuum oven은 각각 Thermolyne사와 Fisher사 281, Lomb-Bush사 Spectronic 20, Rigaku계 Geigerflex형의 X선 회절 분석기, Shimadzu IR-400형의 적외선 흡광계 및 Mettler balance를 각각 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 용액 만들기

5.5g의 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 정확히 취한다음 진한 황산(98%)과 진한 초산(36%) 200ml를 각각 가한 다음 증류수로 1ℓ 되게 무게 하여 저장용액으로 하였다. 저장용액을 각각 150ml씩 정확히 취하여 150ml의 증류수로 묽힌 다음 NaOH(40%) 용액으로 pH 2.0이 되게 조절하여 각각의 흡착용액으로 하였다. 특히 황산용액으로 만들어

진 각 시료 용액들의 pH를 NaOH로 조절하면 30분이 지난후 특별한 단결정 고체가 생성되는데 이는 X-ray 회절 스펙트럼²⁹⁾에 의하여 Na₂SO₄로 판명 되었으므로 이 결정을 일단 제거시킨 다음 용액만을 분리하여 흡착 용액으로 사용하였다.

2.2. 수지통 만들기

2.2.1. 용리용 수지통

Amberlite CG-400 음이온 수지 500ml을 비이커에 넣고 탈염수를 부어 잘 저은 후 20~30분간 방치하여 가려 따르기 법으로 위에 뜬 부유물을 제거하였다. 수지통은 3.14 × 2.54 × 35.0 cm의 유리관을 사용하였다. 그리고 유속을 조절할 수 있는 stop-cock를 장치한 다음 각 음이온 수지를 기포 발생이 생기지 않도록 수지통 수지의 높이가 15cm되게 채워 넣는다. 그리고 수지 상단이 흔들리지 않도록 1.5N-NaOH로 활성화 시키고 0.1N황산 및 초산으로 황산형 및 초산형의 수지를 만든 다음 시료들을 흡착²³⁻²⁵⁾ 시켰다.

2.2.2. 금속 이온의 흡착 특성을 조사 하기위한 수지통

유리 filter가 달린 3.14 × 2.54 × 5.0 cm의 Guchi funnel을 이용하여 밑바닥에 용액이 모일 수 있는 홈을 파서 cork 마개를 부착시키고 유리관을 연결한 다음 유속을 조절하는 stop-cock를 장치하였다. 이 수지관에 미리 1.5N-NaOH 로 활성화 시키고 황산형과 초산형 수지를 만든 다음 정확히 1cm되게 채워 넣었다.

2.3. 금속 이온 흡착성 조사

2.3.1. pH에 따른 흡착성 조사

황산형 UO₂²⁺, 초산형 UO₂²⁺용액들을 3배로 묽힌 다음 10ml씩을 정확히 취하여 40% NaOH 용액으로 pH 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5 및 6으로 조절하여 흡착용액으로 하였다. 각 상태의 흡착 용액을 2.2의 수지관에 흡착 시킨 다음 1.5~2.0ml 유속으로 용리하여 각 용출액을 분석하였다.

2.3.2. 흡착 유속에 따른 흡착성조사

2.3.1. 에서 얻은 가장 좋은 pH 조건으로 흡착 용액의 산도를 조절하여 2.2.2의 각 수지관에 넣은 다음 1.5~2.0ml/min의 유속으로 바꾸어 가면서 금속 이온의 흡착력을 조사하였다.

2.4. 표준시료 용액의 용리

2.4.1 황산형 음이온 교환 수지관

일정량의 UO₂²⁺ 저장용액을 Amberlite CG-400 (200mesh)황산형 수지관에 흡착시켰다. 이때 UO₂²⁺의 흡착 상태는 용출액을 10ml씩 받아 5ml정도 농축시키고 포화 K₄Fe(CN)₆²⁶⁾ 용액으로 적정 확인하였다.

그리고 Dowex-1(200mesh)황산형 수지에서도 Amberlite CG-400 황산형 수지통에서와 같이 실험 하였다. 흡착이 끝나뒤 0.7M-HNO₃ + 0.5M-NH₄NO₃(1:1)혼합 용액(pH=2.0)으로 1.5ml/min 유속으로 용리시킨 다음 20 ml씩 분취하였다.

각 용출액 중의 UO₂²⁺는 분광분석 하였고, 각 분획 용출액에 NH₄OH 용액을 가하여 (NH₄)₂U₂O₇으로 침전시켜 거름종이(NO₅C)로 거르고 침전물을 건조시켜 사기 도가니에 넣고 전기로에서 침전물을 900℃로 1시간 동안 작열시켜 회화²⁸⁾ 시킨 뒤 생성물을 P₂O₅가 들어있는 데시케이터 중에서 실온으로 식히고 무게를 달아 U₃O₈ 상태로 환산하여 회수율을 구하였다.

2.4.2. 초산형 음이온교환 수지관

일정량의 초산형 음이온 수지관(Dowex-1와 Amberlite CG-400)에 UO₂²⁺ 저장용액을 2.4.1처럼 흡착 용리 시킨 다음 용출액을 분획별로 모아 분광분석하고 각 분획 용출용액에 NH₄OH를 가하여 침전시키고 900℃에서 회수³⁰⁾시켜 얻은 생성물 무게를 달고 U₂O₃(AC)₂으로 환산하여 우라늄 회수율을 구하였다.

2.5. 용출액 및 미흡착 용액중의 UO₂²⁺ 정량

10⁻²~10⁻⁶M-UO₂²⁺를 pH 4.5로 조절한 다음 Arsenazo III로 발색시켜 Spectronic 20으로 655mm에서 분석한 후 검량선을 작성한 결과는 Fig.1과 같다.

UO₂²⁺ 함량은 Fig.1의 검량곡선으로부터 산출하였다.

III. 결과 및 고찰

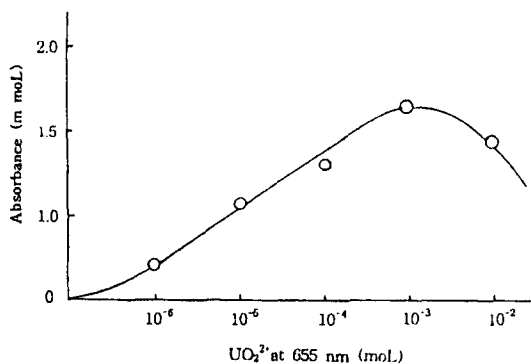


Fig. 1. Calibration curve of UO_2^{2+} species

2.6. 황산형 음이온 교환 수지판에서 모나자이트 시료 분리 회수

섬진강 유역의 죽곡산 모나자이트 시료를 95%- H_2SO_4 로 150~250°C에서 약 2시간 분해시켜 $^{31}SiO_2$ 를 제거하고 회토류 원소, Th^{4+} , 우라늄 및 철 등이 포함한 착이온 용액을 얻는다.

이 용액을 양이온 교환 수지에 통과시켜 양이온성 착이온(회토류 및 토륨)을 회수시키고 소량으로 존재하는 미흡착 토륨이온과 철이온을 pH=1로 조절하여 앙금물질을 제거한다.

순수한 황산 우라닐 착이온 또는 황산형으로 바뀌어지지 않는 모나자이트에 함유하는 초산 우라닐 착이온을 황산형 음이온 교환수지에 흡착시키고 $K_4Fe(CN)_6$ 와 NH_4OH 로 완전흡착을 확인 한 다음 표준 시료에서 얻은 최적실험조건으로 용리하여 모나자이트 중의 우라늄을 정량하고, 각 fraction별 용출액에 포화 NH_4OH 를 가하여 침전시키고 모든 침전물을 모아 900°C에서 2시간 동안 작열시켰다. U_3O_8 을 P_2O_5 가 들어있는 데시케이터 중에 보관하여 실온으로 건조시킨 다음 XRD로 분석하고 JCPDS file³⁰⁾로 확인하여 각산화물의 회수율을 구하였다.

1. 금속이온의 흡착특성

1.1. pH영향

각형태의 Dowex-1 및 Amberlite CG-400음이온 수지를 이용하여 pH변화에 따른 UO_2^{2+} 흡착특성을 조사한 결과는 Fig.2와 Fig.3의 결과에서 초산형으로 처리된 수지보다 황산형 수지에서 더욱 좋은 UO_2^{2+} 흡착현상을, Dowex-1 음이온 수지보다는 Amberlite CG-400 음이온 수지가 더욱 좋은 UO_2^{2+} 흡착 현상을 각각 보여 준다.

그리고 UO_2^{2+} 흡착율은 pH 2.0에서 가장 높았다. 이런 사실로 보아 pH 2.0~2.5 범위에서 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 나 $UO_2(Ac)_2^{4-}$ 등의 음이온성 착이온들이 안정하게 생성되나 pH가 3.0이상으로 증가하면 $UO_2(OH)^+$, UO_2^{2+} 증가 현상으로 음이온 수지상에서 이온교환 작용이 감소하기 때문에 pH 3.0 이상과 pH 2.0 이하에서는 흡착 능력이 줄어든다 할 수 있다.

그리고 초산형 수지를 이용할 경우 pH가 4.5이상에서는 Dowex-1이 Amberlite CG-400보다도 UO_2^{2+} 의 흡착능력이 좋음을 보여주고 있다.

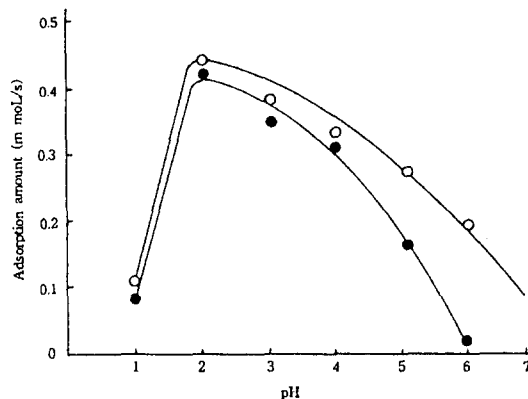


Fig. 2. Amount of UO_2^{2+} adsorbed on resin with sulfuric acid form at various pH in aqueous solution
● : Dowex-1, ○ : AmberliteCG-400

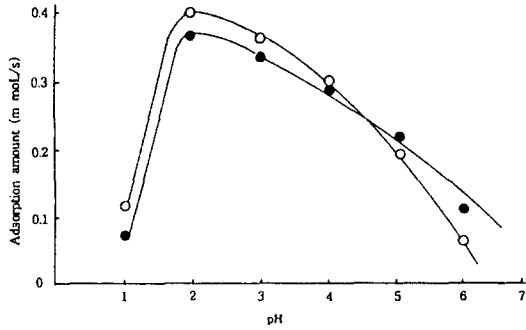


Fig. 3. Amount of UO_2^{2-} adsorbed on resin with acetic acid form at various pH in aqueous solution
 ● : Dowex-1 ○ : AmberliteGG-400

1.2. 흡착 유속의 영향

이온교환 수지로서 갖추어야 할 조건 중의 하나는 흡착 평형이 빨리 도달하는 것이다. 그러므로 흡착과 용리, 유속은 이온교환 분리에 대단히 유용한 분리인자이다.

1.1에서 Amberlite CG-400(200mesh)수지를 황산형과 초산형으로 바꾸어서 pH 2.0에서 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 과 $UO_2(Ac)_2^{4-}$ 을 흡착시키는 것이 가장 좋은 조건임을 알았으므로 수지 종류와 pH 조건을 일정하게 하고 흡착 유속을 달리하면서 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 과 $UO_2(Ac)_2^{4-}$ 의 흡착 능력을 조사한 결과는 Fig.4, Fig.5와 같다.

Fig.4와 Fig.5는 1.5~2.0ml/min의 유속으로 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 과 $UO_2(Ac)_2^{4-}$ 을 흡착시키고, 흡착되지 않고 흘러나온 액을 일정량씩 채취하여 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 과 $UO_2(Ac)_2^{4-}$ 의 양을 분석한 도표이다. 1.5~2.0ml/min의 유속으로 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 과 $UO_2(Ac)_2^{4-}$ 을 흡착시킬 때 가장 안정한 흡착 능력을 보여주고 2.0ml/min이상의 유속에서는 흡착 능력이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 유속이 느리고 수지의 양에 따라 황산형이나 초산형에서 UO_2^{2-} 의 흡착 능력을 증가시킬 수 있으나 흡착유속은 빨리 평형에 도달하는 것이 훌륭한 흡착 조건이므로 비교적 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ (82%)과 $UO_2(Ac)_2^{4-}$ (71%)의 흡착능력이 좋은 2.0ml/min 유속으로 흡착시킴이 바람직함을 알 수 있었다.

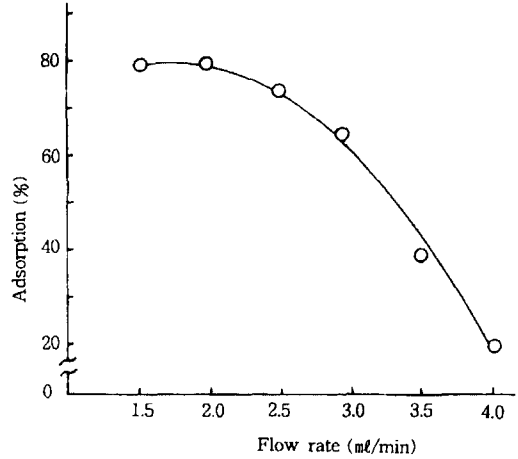


Fig. 4. Capacity of adsorption on $UO_2(SO_4)_3^{4-}$

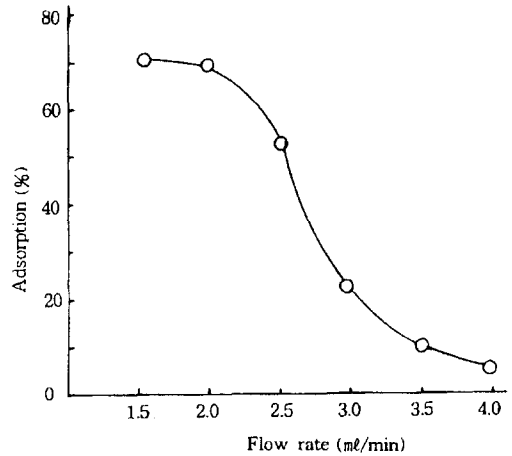


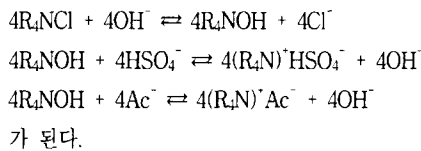
Fig. 5. Capacity of adsorption on $UO_2(Ac)_2^{4-}$

1.3. 황산형과 초산형 작용기 수지의 특성

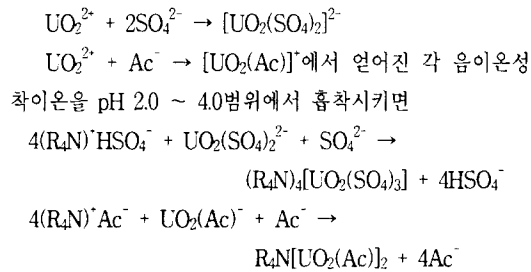
Amberlite CG-400(200mesh)수지를 황산형 및 초산형으로 처리하여 이상의 흡착 실험 결과에서 얻은 최적 조건으로 UO_2^{2-} 을 포함한 황산형 및 초산형 착이온을 흡착시킨 수지의 특성적 구조를 알아 볼 목적으로 swelling수지, activation수지, 0.7M-HNO₃ + 0.5M-NH₄NO₃(1:1) 혼합 용리액으로 용리시킨 후 수지를 각각 80°C로 진공오븐에서 건조시켜 데시케이터 중에서 실온으로 냉각시킨 다음 KBr pellet으로 적외선 분광분석한 결과는 538cm⁻¹

와 618cm^{-1} , 586cm^{-1} 에서 $0 \equiv U \equiv 0$ 의 stretching vibration band가 나타난다.

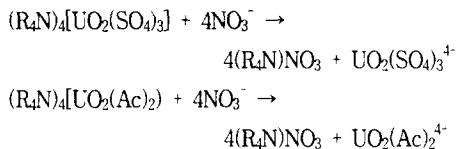
그러나 흡착 스펙트럼은 초산형 보다 황산형 수지에서 투과율이 훨씬 높은 것으로 보아 UO_2^{2+} 흡착율이 증가 될것으로 예측된다. 그리고 용리가 끝난 수지의 spectrum에서는 UO_2^{2+} 의 stretching mode들은 없어지고 새로 NO_3^- 의 예민한 stretching 특성 mode가 1380cm^{-1} 와 1760cm^{-1} 에서 나타남을 알 수 있으므로 활성화→흡착→용리 과정에서 일어나는 mechanism을 다음과 같이 진단할 수 있다.



착이온 생성 반응



NO_3^- 으로 용리 시키면



의 mechanism을 예측할 수 있고 이 결과들을 Kunin⁹⁾들의 연구 결과와 거의 비슷한 mechanism으로 생각할 수 있다.

2. 용출액 중의 UO_2^{2+} 분석

2.1의 황산형 Amberlite CG-400 수지통에 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ 을 흡착시킨 다음 0.7M-HNO₃ + 0.5M-NH₄NO₃ 혼합 용리액(pH=2.0)을 이용하여 2.0ml/min 유속으로 용리시켰다.

수지층으로부터 분리시켜 얻은 용출액 중에는 주로 NO_3^- 의 용리액과 음이온이 교환되어 나오는 화학종의 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 이므로 용출액을 정확히 분획별로 모아 Arsenazo-III로 발색시킨 다음 spectronic 20으로 표준 용액과 같은 조건으로 같은 최대 파장에서 대조액을 용리액으로하여 분석하였다.

그리고 초산형 수지에서도 수지형과 흡착용액이 초산형으로 존재할 뿐 다른 실험 방법은 황산형 수지와 동일하게 처리하고 용리하여 황산형 수지와 같은 방법으로 분석하였다. 이들의 분석 결과로부터 Fig.1의 검량 곡선에서 UO_2^{2+} 이 검출되는 정규 분포 곡선에 거의 일치한다.

Table 1의 결과에서 보면 초산형 수지는 용출액의 120ml~360ml 넓은 범위에서 UO_2^{2+} 이 검출 정량되고 예상된 정규 분포 곡선에서도 벗어나지만 황산형 수지에서는 100ml~225ml범위에서 UO_2^{2+} 이 검출되는 정규 분포 곡선에 거의 일치한다.

이런 사실로 볼 때 초산형 수지에서 보다 황산형 수지에서 더욱 동적평형 상태를 가지므로서 착물 생성 반응과 이온 교환 평형이 빠르다고 할 수 있다. 그리고 용출액중의 UO_2^{2+} 회수율이 황산형 수지에서 높은 것으로 보아 우리나라는 초산기에서 보다 황산기를 갖는 수지에 대해서 더욱 안정한 친화성을 갖는다고 할 수 있다.

Table 1의 결과에서 얻은 UO_2^{2+} 을 회수시킬 목적으로 같은 실험 방법으로 3회 반복 용리 실험을하여 각 용출액에서 NH₄OH를 가하여 황산형 수지관에서는 (HN₄)₂U₂O₇로 초산형수지관에서는 $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{Ac} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 로 회수하여 진공오븐으로 105°C에 건조하고 테시케이터 중에서 실온으로 냉각시킨 다음 적외선 분광 분석한 결과 $3600\text{cm}^{-1} \sim 2900\text{cm}^{-1}$ 에서 넓은 stretching vibration peak가 나타나는데 이는 화합물의 NH₂와 OH의 mode이며 2090cm^{-1} 의 예민한 peak는 NH₄의 stretching vibration mode이다.

그리고 초산형에서는 825cm^{-1} 에서 혼합형에서는 529cm^{-1} 에서 각각 U=0 mode가 황산형수지상에서 짧은 파수 쪽으로 이동하는 현상은 혼합물이 질량 증가로 인하여 나타난 것이다.

그리고 황산형 수지의 609cm^{-1} 의 shoulder peak는 U=0 mode로 U₂O₇의 존재를 암시한다. 이러한 침전형 화합물들을 모두 회수하여 900°C로 회화시켜 얻은 화합물을 X-ray 회절 분석 자료를 JCPDS file³⁰⁾와 비교 해석한

Table 1. Analytical data of UO_2^{2-} obtained in each fraction

Fraction No.	Concentration of UO_2^{2-} (m mol/15mL)	
	Resin with $R_4N^+(HSO_4)^-$	Resin with $R_4N^+(Ac)^-$
6	0.014	-
7	0.082	-
8	0.208	0.081
9	0.224	0.086
10	0.236	0.083
11	0.252	0.084
12	0.244	0.088
13	0.245	0.093
14	0.085	0.085
15	0.004	0.074
16	-	0.082
17	-	0.081
18	-	0.080
19	-	0.078
20	-	0.076
21	-	0.074
22	-	0.074
23	-	0.063
24	-	0.051

결과 황산형 수지관에서는 U_3O_8 이었고 초산형 수지관에서는 $U_2O_3(Ac)_2$ 임을 알았다. 이들의 구조는 하³²⁾의 연구결과와 일치하였다.

각 수지상에서 회수한 산화물의 무게를 달아 이론 값과 비교한 결과는 Table 2와 같다.

황산형 수지에서는 평균 91.7%의 U_3O_8 회수율을 보여 주고 있다.

Table 2. Percentage recovery of U_3O_8 obtained from uranium standard samples on sulfate-bed column

Experiment No.	Amount of U_3O_8 obtained (mg)	Recovery(%) U_3O_8
1	192	91.2
2	191	90.5
3	196	92.9
4	194	91.8
5	194	92.1

(Amount of uranium taken 61mg, can be converted to 211mg as U_3O_8)

3. 모나자이트 시료중 우라늄 분리 및 회수

섬진강 유역 죽곡산 모나자이트 R_2O_3 가 주성분으로 함유되어 있으며 P_2O_5 , Fe_2O_3 , RhO_2 및 SiO_2 가 23.7~0.23% 그리고 U_3O_8 는 0.36~0.38%을 포함하고 있다.

모나자이트 시료를 실험 2.6의 방법처럼 처리하여 얻은 일정량의 우라늄 시료 용액을 황산형 음이온 교환수지(Amberlite CG-400)관에 흡착시키고 용출액에 $K_4Fe(CN)_6$ 와 NH_4OH 몇 방울을 가하여 완전 흡착을 확인하였다. 흡착된 UO_2^{2-} 용액을 0.7M- HNO_3 + 0.5M- NH_4NO_3 (1:1) 혼합용액 (pH:2.0 유속:1.8ml/min)으로 용리시켜 각 fraction 별로 용출액을 받았다.

이와 비슷한 방법으로 용리시킨 용출액중에는 P, Fe, Si, Al, Ca, Mg등이 10^{-3} ~ 10^{-4} W/W가 들어 있으나³⁶⁾ 이 함량은 우라늄양에 비하여 거의 무시될 수 있으며 본 실험에서 정량한 655nm의 분석 파장에서는 방해 하지 않는다.

그리고 이 분석 파장에서 Th^{4+} 만이 방해 현상을 보이 나 양이온 교환 수지관에서 Th^{4+} 을 제거할 수 있다.

그러므로 각 fraction별로 얻은 용출액을 pH 4.0로 조절하고 Arsenazo-III로 발색시킨 다음 10분후에 655nm에서 분석하고 Fig.1의 검량선법에 의해 UO_2^{2-} 을 정량하였다. UO_2^{2-} 가 발견된 fraction의 용출액을 모두 모아서 실험 2.6.방법으로 회화시켜 얻은 우라늄 산화물을 X-선 회절 분석하고 주 피이크들을 JCPDS file³⁰⁾로 확인하였다. X-선 회절무늬를 보면 대부분 주 피이크들이 JCPDS file

Table 3. Percentage recovery of U_3O_8 obtained from minazite sand sample
 pH : 2.0, flow rate : 1.8ml/min, resin : Amberlite CG-400(sulfate type)

no. of experiment	amount of taken $U_3O_8(g)$	amount of obtained $UO_2^{2+}(g)$	amount of obtained $U_3O_8(g)$	recovery (%)
1	0.1875	0.0583	0.1689	90.1
2	0.1875	0.0581	0.1693	90.3
3	0.1875	0.0529	0.1721	91.8
4	0.1875	0.0519	0.1682	89.7
5	0.1875	0.0541	0.1693	90.3

No 31~1425에 일치하므로 대부분의 우라늄은 U_3O_8 으로 존재하며 JCPDS file No 13-6에 일치한 피이크(d-value : 4.52, 3.46Å)가 존재하는 것이 확인되었다.

이 결과들은 시료들을 황산으로 처리하면 대부분의 우라늄은 황산 우라늄 착이온을 형성한다. 따라서 회수물을 U_3O_8 으로 생각하고 회수결과를 Table 3에 도시하였다.

Table 3의 결과 황산형 음이온 교환 수지관으로부터 얻은 용출액에서 정량한 UO_2^{2+} 양은 95%이상의 높은 회수율을 보여 주었고 핵 연료 출발 물질 원료인 yellow cake양은 90%의 높은 회수 결과를 보여 주었다. U_3O_8 의 회수율이 용출액 중의 UO_2^{2+} 보다도 낮은 것은 UO_2^{2+} 을 침전시키고 소성시킨 과정에서 손실된 결과라 할 수 있다. 따라서 모나지트 시료중 우라늄을 황산 착이온으로 만든 다음 이미 언급한 실험 최적 조건으로 황산형 음이온 교환 수지관으로 용리시키면 90%이상의 우라늄을 선택적으로 회수시킬 수 있다. 수지관의 높이를 증가시키고, 회수물에 존재하는 소량의 초산 우라늄 착이온을 제거하기 위하여 초산형 음이온 교환 수지관에서 반복 분리시키면 고순도의 U_3O_8 을 완전 회수할 수 있고 간단한 분석법으로 정량할 수도 있다.

IV. 결 론

음이온 교환 수지에 의한 우라늄을 분리 회수하기 위하여 강염기성 이온 교환 수지 Amberlite CG-400과 Dowex-1에 SO_4^{2-} 및 Ac^- 이온을 흡착시켜 황산우라닐 착이온과 초산우라닐 착이온 형태로 우라늄을 흡착시켜 0.7M- HNO_3 + 0.5M- NH_4NO_3 의 혼합 용리액으로 우라늄을 분리 회수한 결론은 다음과 같다.

1. Dowex-1 및 Amberlite CG-400에 대한 각 형태의 음이온 수지의 금속 이온 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위해 pH 변화에 따른 UO_2^{2+} 흡착 특성을 조사한 결과 pH 2.0에서 가장 좋은 UO_2^{2+} 를 흡착함을 알 수 있었다.
2. 수지 종류와 pH를 일정하게 하고 흡착 유속을 달리하면서 흡착 능력을 조사해 본 결과 유속은 1.5~2.0ml/min에서 최적의 조건임을 알 수 있었다.
3. 이러한 조건하에서 UO_2^{2+} 을 포함한 황산형 및 초산형 착이온을 흡착시킨 수지의 특성적 구조를 알아 볼 목적으로 swelling수지, 황산화시킨 수지, 용리액으로 용리시킨 수지를 IR 분석한 결과 흡착 스펙트럼은 초산형 수지보다 황산형 수지에서 흡수율이 훨씬 높은 것으로 나타났다.
4. 이상의 최적 실험 조건에서 용리시켜 얻은 용출액을 $(NH_4)_2U_2O_7$, $UO_2Ac \cdot xH_2O$ 의 침전 형태로 바꾼 다음 생성된 화합물을 900°C로 회화시켜 X-ray 회절 분석 결과 황산형 수지관에서는 U_3O_8 의 회수율이 평균 91.7%의 회수율을 얻었다.
5. 모나지트 시료중 우라늄을 황산 착이온으로 만든 다음 황산형 음이온 교환 수지관으로 흡착 용리시키면 90% 이상의 우라늄을 선택적으로 회수시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Haissinsky : Nuclear Chemistry and Its Application, Translated by D.G. Tuck Addison-Wesley publishing, U.S.A., 14, 1964.
2. N.P.Galkin and B.N.Sudarikov : Technology of Uranium, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1966.
3. C.J.Rodden : Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials, U.S.Atomic Energy Commission, McGraw-Hill Publishing Co, U.S.A., 1~157, 1963.
4. National Chemical Laboratory. DSIR : The Determination of Uranium and Thorium, JM Stationery office, London, 1~25, 1963.
5. G.H.Morrison and H.Preiser : Solvent Extraction on Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, IND, New York, U.S.A., 1957.
6. G.J.Bornam and J.E.Rein, Uranium, I.M.Kolthoff and P.J. Elving, Eds.: Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A., Vol.9, 183, 1962.
7. J.Korkisch : Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions, Pergamon Press, New York, U.S.A., 28-196, 1969.
8. M.M.Khater and J.Korkisch : Talants, 18, 1001 1971.
9. R.Kunin, R.L. Gustafson, E.G.Isacoff and H.F.Filling E/MJ, 73-79, July 1969.
10. J.Minczewski, and R.Dybensky : J.Chromatog. 7, 98, 1962.
11. F.Molnar, A.Horvath, and V.A.khalkin : J. Chromatog. 26, 215-225, 1967.
12. G.Schwarzenbach and W.Biederman, J.heiv. : Chen Acta., 34, 576, 1951
13. Zenzi Hagwara : J.Inorg. Nucl. Chem., Vol 31, 2933-2949, 1969.
14. T.Yamabe, K.yamagata, and M.Seno : Nippon Kagaku Zasshi, 89, 772, 1968.
15. J.P.Surls, Jr.and G.R. Choppin : J.Lnorg. Nucl. Chem, 4, 62, 1957.
16. F.H.Speeding and J.E.Powell : J.Am. Chem. Soc, 76, 2545, 1954.
17. G.E.Boyd, J Schubert, and A.W.Adamson : J.An.Chem., Soc, 69, 2818, 1947.
18. Paul J.Karol : J.chromatog., 89, 345, 1974.
19. G.Brunisholz and R.Roulet : J. Chromatog, 75, 101, 1973.
20. F.H. Speeding, E.I. Rulmer, T.A.Butler, and J.F.poweel : J.Am. Chem. Soc, 72, 2319, 1950.
21. F.R. Tompkins, J.S. Khym. W.P. Cohn : J.Am Chem. Soc, 69, 2769, 1947.
22. T. Moller, D. F. Martin, L.G.Thompson, R.Ferrus, and W.F.Panadall : Chemical Reviews, 65, 1, 1964.
23. N.P. Galkin and B.N Sadarikov : Technology of uranium, Israel program for Scientific Translation, Jerusalem, 147~149, 1966.
24. F.W.R. Strelow and C.J.C Bothma : Anal. Chem, 36, 595, May 1967.
25. D. Kaufman and G.W. Lower : WSAFC Report Acco-68, American Cyanamid Company, 1954.
26. F.D. Snell and S.Fttre : Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers, New York, U.S.A., Vol. 19, 242, 1979.
27. D.J. Carswell : J. Inorg. & Nucl. Sci., Boris Kidrich (Belgrade), 7, 35, 1957.
28. C.J. Podden : Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials, U.S. Atomic Energy Commission, Mogrow-Hill Publishing Co, New York, U.S.A., 73, 1962.
29. JCPDS file No 5-0631.
30. JCPDS file No 13-64., 31-1425.
31. Y.C. Ha : J. Kor. Chem. Soc, 23, 136, 1976.
32. C.N. Choi, S.K. Bark, O.J. Jung, and H. Choi : Nat. Sci., Chosun. Univ, 6, 1983.