

1-Aza-18-Crown-6-Styrene-DVB 수지에 의한 U(VI), Mg(II), Ho(III) 이온들의 흡착

김해진[†]·김선희^{*}

[†]동신대학교 한약재산업학과, ^{*}동신대학교 환경공학과

Adsorption of U(VI), Mg(II), Ho(III) Ions on the 1-Aza-18-Crown-6-Styrene-DVB Resin

Hae-Jin Kim[†] · Sun-Hwa Kim^{*}

[†]*Dept. of Oriental Medicine Materials, Dongshin University*

^{*}*Dept. of Environmental Engineering, Dongshin University*

Abstract

The effects of pH, time, dielectric constant of solvent and crosslink on adsorption of metal ions by 1-aza-18-crown-6-styrene-DVB(divinylbenzene) resin(resin) adsorbent were investigated. The metal ions were showed fast adsorption on the resins in over pH 3. The equilibrium time for adsorption of metallic ions was about two hours and the adsorption selectivity determined in methanol was in increasing order $UO_2^{2+} > Mg^{2+} > Ho^{3+}$ ions. The adsorption was in the order of 1%, 2% and 4% crosslink resin and adsorption of resin decreased in proportion to the order of dielectric constant of solvents.

Key words : styrene, divinylbenzene, crosslink, dielectric constant

^{*}Corresponding author E-mail : khj3155@dsu.ac.kr

I. 서론

질소-주게 화합물은 그 자체의 합성뿐만 아니라, 금속 이온들과의 선택적 착물 형성, 촉매로의 이용, 광학 이성질체 분리, 생화학, 생물물리, 의약 및 농약의 분야에 이르기까지 광범위한 연구^{1,2)}가 수행되었고 앞으로도 계속 될 것이라고 생각된다.

세계 각국들은 자국에서 필요한 에너지를 확보하기 위해 무분별한 에너지 개발을 촉진시켜오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴시켜왔으며, 부존자원이 부족한 나라에서는 미개발국을 상대로 자국의 에너지 해결책을 위해 노력해왔다. 우리나라도 부존자원이 거의 없는 상태로 획기적인 에너지 대안이 없는 한 미래의 에너지 수급에 큰 차질을 초래할 것이다. 이와 같은 이유로 환경을 최대한 보존하면서 에너지원으로 이용할 수 있는 항구적인 해결책의 하나가 우라늄을 이용한 원자력산업의 등장이다. 국내에서도 괴산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 0.42~1.2%³⁾ 함유되어 있어 폐기물처리 면이나 자원 보존이란 측면에서도 분리 회수가 시급한 실정이다.

Lindoy와 공동 연구자들⁴⁾은 일련의 질소-산소 혼합 주게 거대 고리 리간드를 합성하여 전이 금속 이온과 후전이 금속 이온의 착물 형성을 조사하여 특정 금속 이온에 대한 선택성을 갖는 거대 고리 리간드를 찾고, 그러한 선택성이 나타나게 되는 원인을 조사하고 있다.

금속 이온의 분리는 용매 추출계의 평형 연구에서부터 시작되었으며, 거대고리나 고분자 화합물과 착물을 형성하는 금속 이온을 용매 추출한 후 이를 직접 형광 분석하거나 분광 분석법으로 정량⁵⁾하는 연구도 계속되고 있다.

Bombieri등⁶⁾은 X-ray 분석법에 의하여 란탄족과 우라늄 착물에 대한 구조 결정을 하였는데 동일 평면상의 모든 산소 원자들은

우라늄 이온과 결합한다는 사실을 밝혔다. 한편, 용매 추출법이나 거대 고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상⁷⁾으로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성이 있는 거대 고리 화합물의 유실에 의한 환경오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법을 개발하기 위하여 거대 고리 화합물을 작용기로 하는 수지를 합성하여 HPLC의 고정상으로 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다. Blausius등^{8,9)}은 여러 가지 거대 고리 화합물과 포름알데히드를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기기를 갖고 있는 거대 고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며, 또한 스티렌-1, 4-디비닐벤젠(스티렌-DVB)에 cryptand계를 치환시키고 이들 수지를 이용하여 금속 이온의 분리에 관한 연구를 수행하고, cryptand계 수지와 금속 이온의 흡착력은 이온 직경 - 공동 반경 개념의 특성에 따른다고 하였다.

한편, 원자력 발전에 적합한 핵연료의 제조와 품질관리를 위하여 이산화우라늄에 함유되어 있는 미량 불순물의 분석이 매우 중요한 것으로 인식되고 있으며, 특히 중성자 흡수 단면적이 큰 란탄족 원소와 자원 회수의 의미에서 미량 우라늄의 분리, 농축은 핵연료 및 핵 재료 물질의 분리에 있어서 필수적인 연구 분야이다.

따라서 본 연구자들은 전보에서 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리, 회수할 수 있는 1%, 2% 및 4%의 가교도를 가진 스티렌-DVB 수지를 합성¹⁰⁾한 바 있다. 본 연구에서는 이를 흡착제로 이용하여 UO_2^{2+} , Mg^{2+} 및 Ho^{3+} 이온들에 미치는 pH, 시간, 수지의 가교도, 그리고 용매의 유전상수 크기에 따른 흡착율^{11~13)}을 알아보고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 기기

수지에 흡착시킬 금속 이온으로 uranium

nitrate와 holmium nitrate는 Aldrich사의 제품을, magnesium nitrate, methanol, acetonitrile, nitric acid 등의 기타 시약들은 일반 시약을 그대로 사용하였다. 그리고 용액의 pH 측정은 corning사의 pH meter 320의 카로멜 유리 전극을 사용하였으며, 수지에 흡착된 금속 이온인 UO_2^{2+} , Ho^{3+} 및 Mg^{2+} 이온은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710 형과 Coleman spectrophotometer(350~750nm)을 사용하여 각각 정량 분석하였다.

2. 금속 이온 흡착 실험

2.1. pH에 따른 흡착

pH 변화에 따른 흡착율을 조사하기 위하여 3.0×10^{-3} M의 $UO_2(NO_3)_2$ 과 $Mg(NO_3)_2$ 및 $Ho(NO_3)_3$ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1% 가교도의 수지 1 g 썩을 가한 후 실온에서 2 시간 동안 저었다. 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는 우라늄과 마그네슘 및 홀뮴 이온을 묽은 질산 매질하에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

2.2. 시간에 따른 흡착

3.0×10^{-3} M의 $UO_2(NO_3)_2$ 과 $Mg(NO_3)_2$ 및 $Ho(NO_3)_3$ 용액의 pH를 미리 6.0이 되도록 조절한 후 1.0 g 썩의 1% 합성수지를 가하여 자석 젓개로 저으면서 일정 시간마다 취한 후 여액의 시간에 따른 변화량을 조사하기 위하여 용액의 pH를 미리 6.0이 되도록 조절한 후 자석 젓개로 저으면서 일정 시간마다 우라늄과 마그네슘 및 홀뮴 이온의 흡착 평형시간을 조사하였다.

2.3. 가교도에 따른 흡착

합성수지의 가교도에 따른 흡착율을 보기 위하여 최적의 pH와 흡착시간을 고정시킨 다음 $0.1 \sim 6.0 \times 10^{-3}$ M UO_2^{2+} 과 Mg^{2+} 이온을 사용하여 위와 같은 방법으로 수지가교도에

따른 흡착실험을 하였다.

2.4. 유전상수에 따른 흡착

용매를 달리할 때 수지에 대한 금속의 흡착효과를 알아보기 위하여 유전상수 크기가 다른 증류수와 메탄올 그리고 아세트니트릴을 용매로 하여 $UO_2(NO_3)_2$ 와 $Mg(NO_3)_2$ 을 $0.1 \sim 5.0 \times 10^{-3}$ M 농도로 조절하면서 합성한 1% 수지 2썩에 각각 흡착시킨 다음 금속 이온의 함량을 ICP-AES로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 금속 이온의 흡착

1.1. pH에 따른 영향

3.0×10^{-3} M의 UO_2^{2+} , Mg^{2+} 및 Ho^{3+} 이온을 메탄올 용매에서 2 시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 수지의 pH 변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig 1과 같다. 수지(cryptand 수지)를 이용한 UO_2^{2+} 이온의 흡착능은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3~4 범위에서 UO_2L^{2+} 의 안정한 착물 형성이 급격히 증가되며, Mg^{2+} 이온의 흡착능은 pH 3~4 사이에서 서서히 증가하다가 pH 4~5 범위에서 MgL^{2+} 의 안정한 착물 형성이 급격히 증가됨을 나타내는데, 이는 cryptand 수지가 염기성 아민이므로 강산성(pH < 2) 용액에서는 수지의 질소 원자가 양성자화되어 금속 양이온의 흡착을 방해하고, 약산성(pH > 3) 용액으로 갈수록 비양성자화된 수지의 가수분해 되어진 부류와 UO_2^{2+} , Mg^{2+} 이온은 안정한 착물¹⁴⁾을 형성하여 큰 흡착율을 나타낸다. 반면, Ho^{3+} 이온은 높은 pH 영역(산성)에서도 착물을 형성하지 못함을 보이고 있는데, 이는 +3가의 희토류원소 이온들은 강하게 수화되어 있어 cryptand 수지와 착물을 형성하기 위해서는 이 수화에너지¹⁵⁾를 극복해야 되므로 착물 형성이 쉽지 않을 것이다. 그리고 본 연구에서는 cryptand 수지가 염기성이므로 pH 6 이하인 산성 용액에서만 금속 이온의 흡착 실험을 수행하였다.

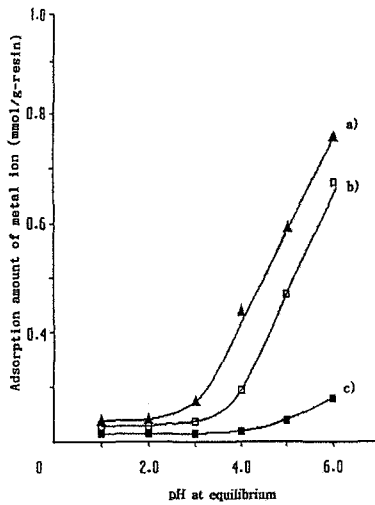


Fig. 1. Amount of a) UO_2^{2+} , b) Mg^{2+} , c) Ho^{3+} adsorbed on 1% crosslinked 1-aza-18-C-6-styrene-DVB resin at various pH in methanol. (concentration : $3.0 \times 10^{-3} M$, time : 2hrs)

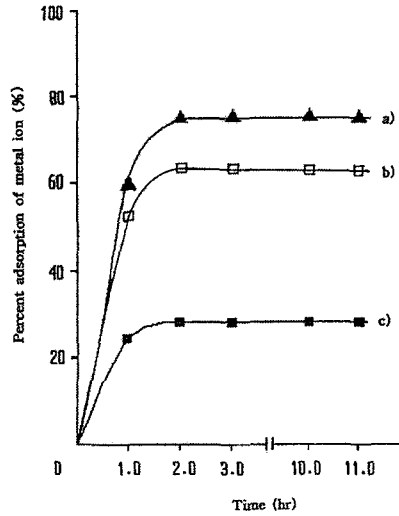


Fig. 2. Adsorption rate of a) UO_2^{2+} , b) Mg^{2+} , c) Ho^{3+} on 1% crosslinked 1-aza-18-C-6-styrene-DVB resin at various time in methanol. (concentration : $3.0 \times 10^{-3} M$, pH : 6.0)

1.2. 시간에 따른 영향

수지로서 갖추어야 할 조건중의 하나는 흡착 평형에 빨리 도달해야 하는 것이다. 그래서 본 연구에서는 메탄올 용매 pH 6.0에서 1% 가교도를 가진 수지에 $3.0 \times 10^{-3} M$ 의 UO_2^{2+} , Ho^{3+} 및 Mg^{2+} 이온들의 흡착평형 시간에 대하여 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 수지와 착물을 잘 형성하는 UO_2^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온은 흡착율이 75%와 63%로 크며, Ho^{3+} 이온은 28% 정도로 cryptand 계 수지와 착물을 잘 형성하지 못함을 보여준다. 그리고 수지에 대한 각 금속 이온의 흡착력은 $UO_2^{2+} > Mg^{2+} > Ho^{3+}$ 이온의 순서인데, 이는 수지에 대한 금속 이온의 크기 비가 0.7~0.9 정도면 정전기적 상호작용이 매우 커 안정한 착물을 형성¹⁶⁾한다는 이론에 의하여 수지 (3.0Å) 에 대한 UO_2^{2+} (2.38Å), Mg^{2+} (2.06Å), Ho^{3+} (2.08Å) 이온의 크기 비를 살펴보면 0.79(UO_2^{2+}), 0.68(Mg^{2+}), 0.69(Ho^{3+})로 모두 착물이

잘 형성될 것 같지만 Ho^{3+} 이온은 수화 에너지의 영향으로 낮은 흡착율을 보인다. 그리고 이러한 금속 이온들은 1시간 내에 급격한 흡착율을 나타내다가 1~2 시간 사이에서는 서서히 흡착율이 증가됨을 나타내고 2시간이 지나면 흡착평형에 도달하였는데, 이는 각 흡착율에 관계없이 수지와 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되기 때문에 2 시간정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다. 이것으로 보아 질소 원자를 주계 원자로 가지고 있는 cryptand형 금속 착물의 경우는 이온-직경-공동 반경 개념뿐 아니라 금속 이온과 수지간의 공유결합성, 금속이온의 수화에너지 등이 복합적으로 작용됨을 알 수 있다.

1.3. 가교도에 따른 영향

Fig. 3과 4는 1%, 2% 그리고 4%의 가교도를 가진 수지를 이용하여 UO_2^{2+} 과 Mg^{2+} 이온의 농도를 0.1~

6.0×10^{-3} M 범위에서 변화시키면서 메탄올 용매에서 흡착율을 살펴보았으며, Ho^{3+} 이온은 수지와 흡착이 잘되지 않아 취급하지 않았다. Fig. 3과 4에서 보는 바와 같이 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 1.0×10^{-3} M에서 0.5 mmol/g 정도를 흡착하나 4%의 가교도를 가진 수지는 0.10 mmol/g 정도밖에 흡착하지 못하고, 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 4.0×10^{-3} M 이하에서도 금속 이온을 잘 흡착한 반면 4%의 수지는 4.0×10^{-3} M 이하에서는 금속 이온을 잘 흡착하지 못하고, 1% \approx 2% > 4%의 흡착 결과를 보이는데 이는 스티렌-DVB 공중합체 합성시 DVB의 양에 따라 가교도가 결정되며 DVB 함량이 감소할수록 수지의 가교 밀도는 감소한 반면 다공도가 높아져 1%, 2%는 4%

에 비하여 수지 속으로 금속 이온의 확산 속도가 크기 때문이다. 그러나 금속 이온의 농도가 높은(6.0×10^{-3} M) 범위에서는 4%가 1%, 2%의 수지와 거의 같은 정도로 흡착된다.

Fig. 3과 4의 흡착 곡선에서 관측된 최대 흡착량을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며, Fig. 3에서 1%, 2% 및 4% 수지에 대한 UO_2^{2+} 이온의 겉보기 용량은 각각 0.88, 0.81 및 0.78 mmol/g 이었고, Fig. 4에서 1%, 2% 및 4% 수지에 대한 Mg^{2+} 이온의 겉보기 용량은 각각 0.82, 0.75 및 0.69 mmol/g 이었으며, 1%, 2% 및 4% 수지에 대한 금속이온의 흡착력은 UO_2^{2+} 이온이 Mg^{2+} 이온보다 더 높았으며, 가교도가 증가할수록 금속 이온의 흡착력은 더 낮았다.

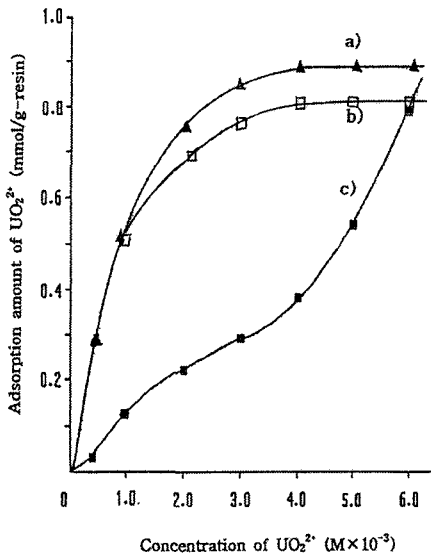


Fig. 3. Adsorption rate of UO_2^{2+} on crosslinked in methanol. a) 1% crosslinked b) 2% crosslinked c) 4% crosslinked 1-aza-18-C-6-styrene-DVB resin (time : 2hrs, pH : 6.0)

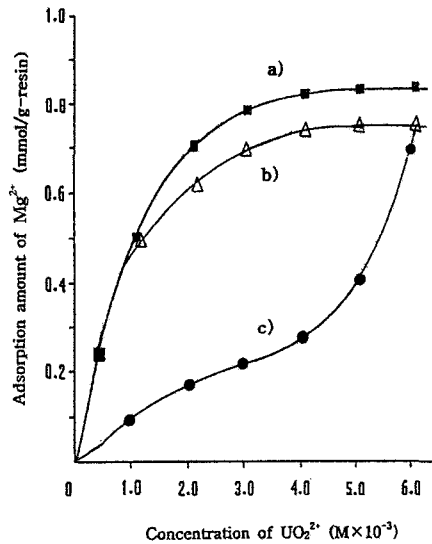


Fig. 4. Adsorption rate of Mg^{2+} on crosslinked in methanol. a) 1% crosslinked b) 2% crosslinked c) 4% crosslinked 1-aza-18-C-6-styrene-DVB resin (time : 2hrs, pH : 6.0)

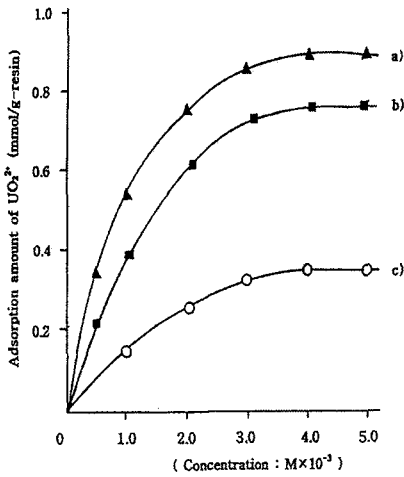


Fig. 5. Adsorption amount of UO₂²⁺ on 1% crosslinked 1-aza-18-C-6-styrene-DVB resin with various solution. a) Methanol b) Acetonile c) Distilled water (pH : 6.0, time : 2hrs)

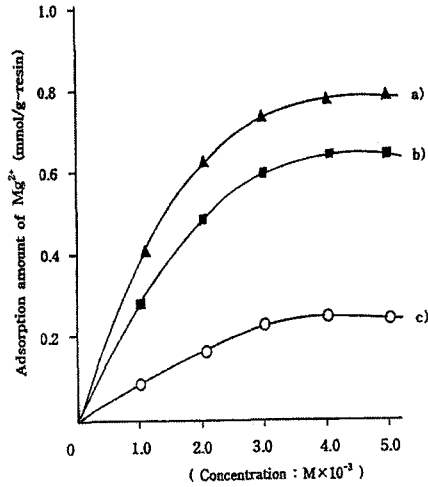


Fig. 6. Adsorption amount of Mg²⁺ on 1% crosslinked 1-aza-18-C-6-styrene-DVB resin with various solution. a) Methanol b) Acetonile c) Distilled water (pH : 6.0, time : 2hrs)

1.4. 유전상수에 따른 영향

용매의 종류에 따른 금속 이온의 흡착 영향을 알아보기 위해서 유전상수(ε, 25℃)의 크기가 다른 물(78.54), 아세토니트릴(37.5) 및 메탄올(32.63)에서 UO₂²⁺과 Mg²⁺이온의 흡착율을 조사한 결과는 Fig. 5, 6과 같다.

Fig. 3과 4에서 2%와 4%의 가교도를 가진 수지는 1%의 가교도를 가진 수지보다 전반적으로 금속 이온의 흡착율이 저조하므로 Fig. 5와 6에서는 1%의 가교도를 가진 수지를 선택하여 금속 이온의 농도를 0.1 ~ 5 × 10⁻³ M로 조절하면서 UO₂²⁺과 Mg²⁺이온의 흡착율을 살펴보았다. 메탄올 > 아세토니트릴 > 수용액의 순으로 흡착율이 증가하였다. 이는 유전상수 값이 작을수록 정전기적 결합력(쿨롱의 힘)이 커서 수지가 UO₂²⁺이나 Mg²⁺이온과 착물을 잘 형성할 수 있기 때문이다. Fig. 5와 6에서도 UO₂²⁺이온이 Mg²⁺이온보다 전반적으로 약 15%정도의 흡착율이 크게 나타났다. 여기에서도 수지와 금속 이온의

공동 반경, 공유결합 및 수화에너지 등이 복합적으로 작용되었음을 알 수 있다.

IV. 결론

금속 이온을 선택적으로 분리 회수할 수 있는 기능성 수지를 합성한 다음 여러 가지 조건에 따른 흡착 실험 결과는 다음과 같다.

1. 수지들은 메탄올 용매 pH 2 이하(강산성)에서 수지의 질소원자가 양성자화 되어 금속 이온 이온의 흡착을 방해하고, pH 3 이상(약산성 쪽)으로 갈수록 UO₂²⁺, Mg²⁺이온은 비양성자화된 수지의 가수분해 되어진 부류와 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착율을 나낸 반면, Ho³⁺이온은 수화에너지의 영향으로 착물을 잘 형성하지 못하였다.

2. 수지에 대한 금속 이온의 흡착능은 UO₂²⁺ > Mg²⁺ > Ho³⁺이온의 순으로 수지에 대한 금속 이온 공동의 비, 금속 이온과 수지

간의 공유결합성 그리고 금속 이온의 수화에너지 등에 영향을 받았으며, 또한, 수지와 금속 이온의 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되어 2 시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달하였다.

3. 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 4%의 가교도를 가진 수지에 비하여 DVB 함량이 적어 가교 밀도가 낮고 다공도가 높아져 묽은 용액에서도 수지 속으로 UO_2^{2+} 과 Mg^{2+} 이온의 확산 속도가 커서 금속 이온을 잘 흡착한다.

4. 1%의 가교도를 가진 수지에 UO_2^{2+} 과 Mg^{2+} 이온의 흡착율은 메탄올 > 아세트니트릴 > 수용액의 순으로 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

이와 같은 결과들을 이용하여 인산 비료나 저질탄의 폐액 속에 함유되어있는 금속 이온들과 에너지원으로 이용 될 수 있는 우라늄 이온을 선택적으로 분류하여 폐 처리되고 있는 자원을 활용하면 환경오염도 줄이고 에너지원도 얻을 수 있는 일거양득의 효과를 거둘 수 있으리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 동신대학교 교내연구비의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Murakami, T. Ohono, and K. Steliou, Synthesis of macrocyclic enzyme model. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8229-8234, 1991.

2. J. Kim, T. H. Ahn, M. R. Lee, M. H. Cho, and S. J. Kim, Ag(I) ion selective macrocyclic ligands : The complexation and liquid membrane transport phenomena of benzylated nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands, *J. Kor. Chem. Soc.*, **43**, 167-173, 1999.

3. M. Nakajima, K. Kimura and T. Shono, Liquid chromatography of alkali and alkaline earth metal ions, *Anal. Chem.*, **55**, 463-469, 1983.

4. C. A. Davis, A. J. Leong, L. F. Lindoy, J. Kim and S. H. Lee, Lanthanide nitrate complexes of some macrocyclic polyethers, *J. Aust. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **51**, 189-197, 1998.

5. C. H. Kim and H. L. Hwang, Selective determination method of Cr(III) and Cr(VI) by aliquat 336 extraction and flame atomic absorption spectrometry, *J. Kor. Chem. Soc.*, **43**, 418-422, 1999.

6. G. Bombieri and G. Depaoli, Crown ether complexes of actinide element, *Inorg. Chem. Acta.*, **18**, 123-127, 1976.

7. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem and R. A. Bartsch, Selective column concentration of alkali-metal cations with a crown ether carboxylic, *Anal. Chem.*, **63**, 1844-1848, 1991.

8. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen, and G. Klautke, Preparation and application of polymers with cyclic polymer anchor groups, *J. Chromatogr.*, **68**, 89-93, 1974.

9. T. Kato, T. Kago, K. Kusakabe, S. Morooka and H. Egawa, Austauschermitteln mit cyclischen polyether als

- ankergruppen-1, J. Chem. Eng. Japan, 23, 744-749, 1990.
10. S. H. Kim and H. J. Kim, Resin synthesis of adsorbent uranium(VI) ion using 1-aza-18-crown-6, Kor. J. Sani., 21, 2006.
 11. S. K. Park and J. T. Kim, Adsorption of uranium ion utilizing cryptand ion exchange resin, Anal. Sci. & Tch. 17, 91-96, 2004.
 12. S. H. Lee, K. R. Kim, J. S. Shon, J. H. Yoo and H. S. Chung, Ion exchange characteristics of rhodium from a simulated radioactive liquid waste, J. Kor. Ind. Eng. Chem., 5, 296-301, 1999.
 13. K. B. Chung, H. H. Kim and S. H. Chang, Polymer-supported crown ether: adsorption abilities of larit azacrown ethers, J. Ind. Eng. Chem., 6, 8-12, 2000.
 14. M. Y. Suh, T. Y. Eom, I. S. Suh and S. J. Kim, Chromatographic behavior of cryptand [2,2] modified resin on metal cations, Bull. Kor. Chem. Soc., 8, 366-370, 1987.
 15. Y. Marcus, Introduction to liquid state chemistry, John Wiley & Sons, London, P.250, (1977).
 16. C. J. Pederson, Crystalline salt complexes of macrocyclic polymers, J. Am. Chem. Soc., 92, 386-390, 1970.