

1-Aza-15-Crown-5-Styrene (위험물)-DVB 수지에 의한 희토류 금속 이온들의 흡착 특성

노기환 · 김관천 · 김선화 · 김준태* · †

광주보건대학 환경위생과, *조선대학교 화학과
(2008년 7월 23일 접수, 2008년 12월 3일 채택)

Adsorption Characteristic of Rare Earth Metal Ions on 1-Aza-15-Crown-5-Styrene (Hazardous Materials)-DVB Resin

Gi-Hwan Roh, Kwan-Chun Kim, Sun-Hwa Kim, and Joon-Tae Kim* · †

Department of Environmental Sanitation, Gwangju Health College, Gwangju 506-701, Korea

*Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received July 23, 2008; accepted December 3, 2008)

1%, 2%, 5% 및 20%의 가교도를 가진 스타이렌(제4류 위험물) 디비닐벤젠 공중합체에 1-aza-15-crown-5 거대고리 리간드를 치환반응으로 결합시켜 수지를 합성하였으며, 이들 수지의 특성은 염소 함량, 원소 분석, 열 중량 분석, 비표면적(BET), 그리고 적외선 분광법으로 확인하였다. 수지 흡착체에 대한 금속 이온의 흡착에 미치는 pH, 시간, 수지의 가교도 그리고 용매의 유전상수에 따른 영향들을 조사한 결과 금속 이온들은 pH 3 이상에서 큰 흡착율을 보였으며, 금속 이온들의 흡착 평형은 2 h 정도였다. 한편, 에탄올 용매에서 수지에 대한 흡착 선택성은 우라늄(UO_2^{2+}) > 망간(Mn^{2+}) > 프라세odymium(Pr^{3+}) 이온이었고, 금속 이온의 흡착력은 1%, 2%, 5% 및 20%의 가교도 순이며, 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

Resins were synthesized by mixing 1-aza-15-crown-5 macrocyclic ligand attached to styrene (a hazardous material) divinylbenzene (DVB) copolymer with crosslink of 1%, 2%, 5% and 20% by a substitution reaction. The characteristic of these resins was confirmed by the content of chlorine, element analysis, thermogravimetric analysis (TGA), surface area (BET), and IR-spectroscopy. The effects of pH, time, dielectric constant of solvents and crosslink on adsorption of metal ions by the synthetic resin adsorbent were investigated. The metal ion was showed a fast adsorption on the resins above pH 3. The optimum equilibrium time for adsorption of metallic ions was about two hours. The adsorption selectivity determined in ethanol was in increasing order of uranium (UO_2^{2+}) > manganese (Mn^{2+}) > praseodymium (Pr^{3+}). The adsorption was in the order of 1%, 2%, 5%, and 20% crosslink resin and adsorption of resin decreased in proportion to the order of dielectric constant of solvents.

Keywords: 1-aza-15-crown-5, macrocyclic ligand, crosslink, styrene, divinylbenzene

1. 서 론

각 국가들은 자국에서 필요한 에너지원을 확보하기 위해 무분별한 에너지 개발을 촉진시켜 오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴시켜 왔으며, 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 피산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 우라늄 함량이 0.42~1.2% [1]로 폐기물처리 면이나 자원 보존이란 측면에서도 분

리 회수가 시급한 실정이다.

거대고리 화합물은 고리를 형성하고 있는 주계 원자의 성질에 따라 알칼리, 알칼리 토금속, 전이 금속 및 중금속 이온과 안정한 착물[2]을 이루고 있으며, 이러한 금속 이온의 분리는 Frensdorff[3] 등에 의한 용매 추출계의 평형 연구에서부터 시작되었다.

Lindoy와 공동 연구자[4-6]들은 일련의 질소-산소 주계(cryptand) 거대고리 리간드를 합성하여 전이 금속 이온과 후전이 금속 이온의 착물 형성을 조사하여 특정 금속 이온에 대한 선택성을 갖는 거대고리 리간드를 찾고, 그러한 선택성이 나타나게 되는 원인을 조사하고 있다.

또한, 중화 반응이나 침전을 이용한 금속 이온의 제거는 금속 이온의 높은 용해도로 제거 효과가 낮고 기술적으로 어려움이 있는 반면, 무기물을 이용한 금속 이온의 흡착과 분리는 고도의 기술이

† 교신저자 (e-mail: kjt7614@hanmail.net)

나 복잡한 설비 없이도 쉽게 이용[7,8] 할 수 있기 때문에 다양한 형태로 검토되고 있으며, 최근 소방 설비에서도 물 소화약제의 어는점을 보완하고자 탄산칼륨(K_2CO_3), 황산암모늄[(NH_4) $_2$ SO $_4$], 인산암모늄[(NH_4) $_3$ PO $_4$] 및 침투제 등을 가하여 응고점을 -26 °C ~ -30 °C 로 유지시키는데, 물 소화약제에 금속 이온들이 존재 시 이들이 양이온 교환 수지의 역할을 하면서 침전 등이 일어나 강화액 소화약제의 기능을 약화시킨 것을 방지하고자 무기물을 이용한 금속 이온의 흡착 및 분리 연구[9]가 진행되고 있다.

Bombieri[10] 등은 X-ray 분석법에 의하여 란탄족과 우라늄 착물에 대한 구조 결정을 하였는데 동일 평면상의 모든 산소 원자들은 우라늄 이온과 결합한다는 사실을 밝혔다. 한편, 용매 추출법이나 거대고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상[11]으로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성이 있는 거대고리 화합물의 유실에 의한 환경오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다. Blasius[12,13] 등은 여러 가지 거대고리 화합물과 포름알데히드를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며, 또한 스타이렌-1, 4-디비닐벤젠(스타이렌-DVB)에 cryptand계를 치환시키고 이들 수지를 이용하여 금속 이온의 분리에 관한 연구를 하였고, 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 1%, 2%, 5% 및 20%의 가교도를 가진 스타이렌(제4류 위험물 중 제2석유류)-DVB 공중합체를 합성하여 클로로메틸화 시키고, 여기에 1-aza-15-crown-5 (1-aza-15-C-5) 거대고리 리간드를 치환반응으로 결합시켜 수지를 합성[14]한 후, 이들 수지에 의한 우라늄(UO_2^{2+}), 망간(Mn^{2+}) 및 프라세뎀(Pr^{3+}) 금속 이온들의 흡착 특성에 대하여 알아보고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

1-aza-15-crown-5, uranium nitrate, praseodymium nitrate 및 styrene 은 Aldrich사의 제품을, 1,4-divinylbenzene (55%), 1,4-dioxane, benzoylperoxide는 동경화성의 특급 시약을, manganese nitrate, benzene, toluene, potassium iodide 등은 일반 시약을 그대로 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Shimadzu IDP-440 A로, 원소분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 Corning사의 pH meter 320의 카로멜 유리 전극을, 열 중량 분석은 TA사의 TA-2050을, 비표면적(BET)은 미래SI사의 Nanoporosity-XQ를 사용하였다. 그리고 우라늄(UO_2^{2+}), 망간(Mn^{2+}) 및 프라세뎀(Pr^{3+}) 이온의 정량측정은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710형과 Coleman spectrophotometer (400~800 nm)을 사용하였다.

2.2. 수지 합성

2.2.1. 스타이렌-DVB 공중합체의 합성

환류 냉각기와 온도계를 장치한 500 mL의 삼구플라스크에 질소

가스 도입 관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 장치를 설치하여 스타이렌-DVB 공중합체를 합성[15]하였다. 삼구플라스크에 250 mL의 증류수를 가하고 수지를 가교도에 따라 1% 경우는 스타이렌 99 mL와 DVB 1.8 mL, 2% 경우는 스타이렌 98 mL와 DVB 3.6 mL, 5% 경우는 스타이렌 95 mL와 DVB 9.0 mL 그리고 20% 경우는 스타이렌 80 mL와 DVB 36 mL를 가하고 개시제로 1 g의 벤조일퍼옥사이드, 안정제로 10 g의 NaCl, 0.5 g의 젤라틴 및 1.5 g의 아라비아고무를 가한 후 1200 rpm으로 교반하면서 90 °C에서 6 h 동안 반응시켜 냉각시킨 다음 상등액을 버리고 메탄올을 가하여 공중합체를 세척한 다음 증류수 메탄올 순으로 다시 세척하였다.

2.2.2. 공중합체의 염소화

2.2.1.에서 합성한 스타이렌-DVB 공중합체를 110 °C에서 12 h 이상 건조시킨 다음 5 g을 취하여 250 mL의 플라스크에 넣고 100 mL의 클로로에테르를 가하여 실온에서 2 h 동안 팽윤 시켰다. 25 mL의 클로로에테르에 2 g의 염화아연을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등 액을 버리고 100 mL의 디옥산-증류수(70:30) 혼합용액을 가하여 2 h 교반하면서 공중합체를 세척한 다음 건조기에서 50 °C로 4일간 건조시켰다.

2.2.3. 공중합체의 관능화 반응

클로로메틸화시킨 1%, 2%, 5% 그리고 20%의 스타이렌-DVB 공중합체 각각 2.83 g씩에 50 mL의 벤젠을 넣고 끓는 온도에서 2 h 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 여액의 벤젠을 제거한 후, 50 mL의 톨루엔과 0.75 g의 KI, 그리고 1-aza-15-C-5 거대고리 리간드 2.19 g을 가하고 질소 분위기에서 55 °C로 30 h 교반 환류 하였다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고 2 M 염산, 증류수, 1 M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하여 공기 중에서 건조시켜 얻은 1%, 2%, 5% 및 20%의 가교도를 가진 1-aza-15-C-5-스타이렌-DVB 수지(수지 혹은 cryptand 이온교환 수지)는 300~400 mesh였다.

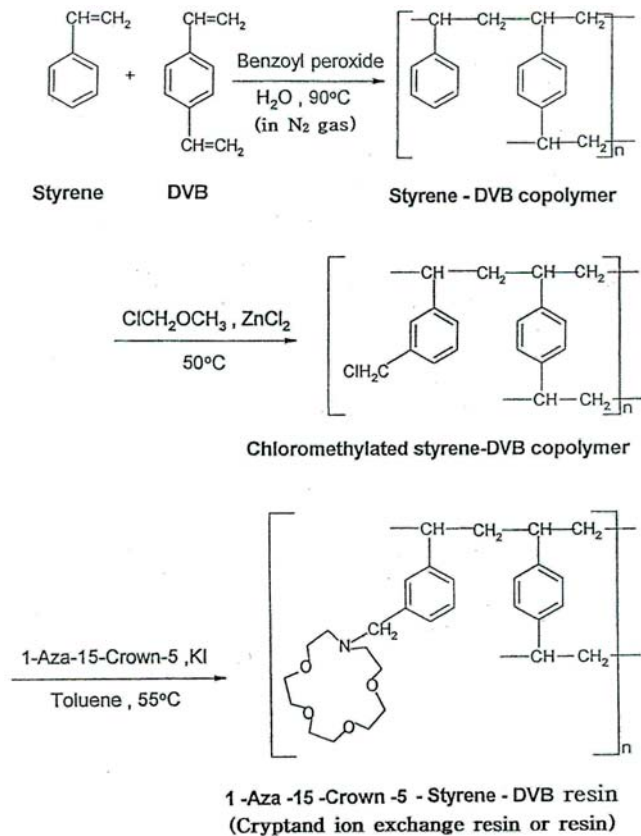
2.3. 실험 방법

공중합체의 합성과정에서 가교도 결합에 따른 염소의 함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소의 함량을 측정하고, 수지들의 합성은 열 중량 분석에 의한 무게 감소와 가교도에 따른 다공도를 알아보기 위하여 비표면적을 측정하고, KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 원소 분석기로 C, H, N, O 원소들의 함량을 분석하였다. 또한 pH, 시간, 가교도, 용매의 유전상수 크기에 따른 금속 이온의 흡착 특성을 조사하기 위하여 3.0×10^{-3} M의 $UO_2(NO_3)_2$ 과 $Mn(NO_3)_2$ 및 $Pr(NO_3)_3$ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1% 가교도의 수지 1 g씩을 가한 후 실온에서 2 h 동안 저은 후 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는 우라늄, 망간 및 프라세뎀 이온을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수지의 특성

스타이렌-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온 교환수지 합성에 많이 사용되는 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 하여 수용액에서 서스펜션 중합반응으로 scheme 1과 같이 합성하였다.



Scheme 1. Synthetic process of resin.

Table 1. Chlorine Contents in Copolymer (3-Chloromethylated Styrene-DVB)

Degree of crosslinking (%)	Percent of chlorine (%)
1	12.35
2	11.86
5	10.21
20	10.07

한편, 공중합 과정에서 가교도에 따른 염소의 함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 측정된 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 가교도가 증가할수록 염소 함량이 감소하였다. 이는 가교도가 증가할수록 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도가 증가되고 공중합체의 가교 밀도 증가에 따른 다공도는 낮아져 치환 반응 과정에서 염소의 함량이 감소되었다.

또한, 가교도의 크기에 따라 수지를 합성하고 원소 분석한 결과를 Table 2에 나타내었는데 가교도가 증가함에 따라 질소 함량이 감소되는 실험 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가함에 따라 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도의 증가에 따른 다공도가 낮아져 치환 반응 과정에서 염소의 함량이 감소되고, 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량의 감소를 초래하였다.

Figure 1은 KBr 원판법으로 얻은 가교도 1%의 공중합체를 대표적으로 나타낸 IR-스펙트럼으로 3000~3100 cm⁻¹의 방향족 C-H,

Table 2. Composition of 1-Aza-15-C-5-Styrene-DVB-Resin with Various Crosslinked

Degree of crosslinking (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
1	74.95	8.30	3.15	13.60
2	75.03	8.54	2.95	13.48
5	75.80	8.91	2.71	12.58
20	76.63	9.02	2.56	11.79

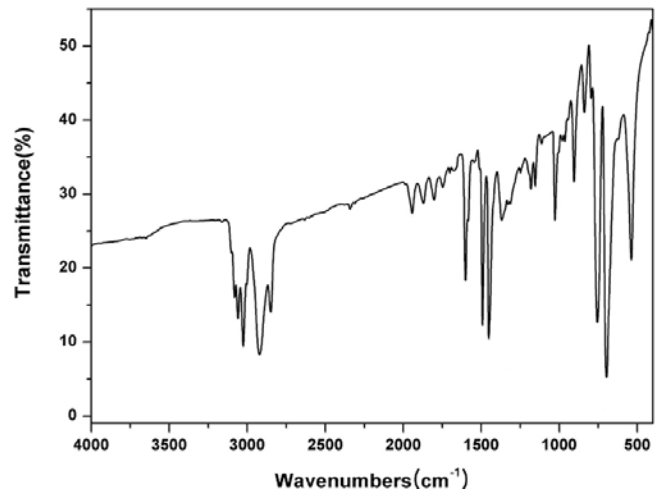


Figure 1. IR-spectrum of 1% crosslinked chloromethylated styrene-DVB copolymer.

1450~1500 cm⁻¹의 벤젠고리 C=C 이중결합 등이 나타나고, 1750~1950 cm⁻¹에서 mono-치환체의 특성을 나타내는 4개의 흡수피크를 볼 수 있으며, 680 cm⁻¹에서 C-Cl 진동에 관련되는 강한 흡수피크를 확인 할 수 있었다. 여기에 나타나지 않은 2%, 5%, 20%의 공중합체도 모두 같은 특성을 나타내었으며, 클로로메틸화 과정에서 클로로에테르는 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 공중합체는 클로로에테르에 의해 크게 팽윤되며, 클로로메틸화된 1%와 2%의 공중합체는 연한 황색을 띤 백색이지만, 5%와 20%의 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

Figure 2는 KBr 원판법으로 얻은 1-aza-15-C-5의 IR-스펙트럼이다. 3400 cm⁻¹에서 N-H의 피크와 2850~2950 cm⁻¹에서 지방족 C-H, 그리고 1050~1150 cm⁻¹에서 C-O-C와 C-N-C의 피크, 1500 cm⁻¹에서 H-C-H의 피크를 각각 볼 수 있었다.

Figure 3은 KBr 원판법으로 얻은 1% 가교도를 가진 1-aza-15-C-5-스타이렌-DVB 수지(cryptand계수지 혹은 수지)의 IR-스펙트럼을 대표로 나타내었다. 여기에 나타난 바와 같이 클로로메틸화된 스타이렌-DVB 공중합체에 1-aza-15-C-5 리간드를 결합시키면 680 cm⁻¹ 부근에서 C-Cl의 흡수 피크와 3400 cm⁻¹의 N-H 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 1-aza-15-C-5가 치환되었음을 알 수 있고, 거대고리 리간드의 도입으로 1260 cm⁻¹의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 피크를, 1030 cm⁻¹에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크가 나타났다.

한편, 합성수지의 열에 대한 안정성을 알아보기 위하여 TGA로 분석한 결과를 Figures 4와 5에 나타내었는데, Figure 4는 1% 가교

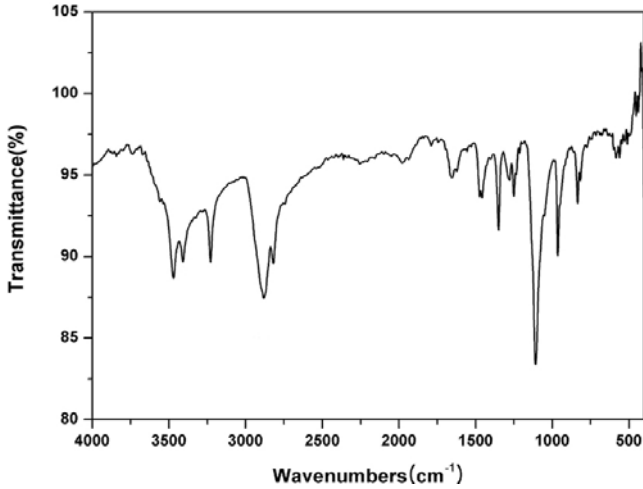


Figure 2. IR-spectrum of 1-aza-15-C-5.

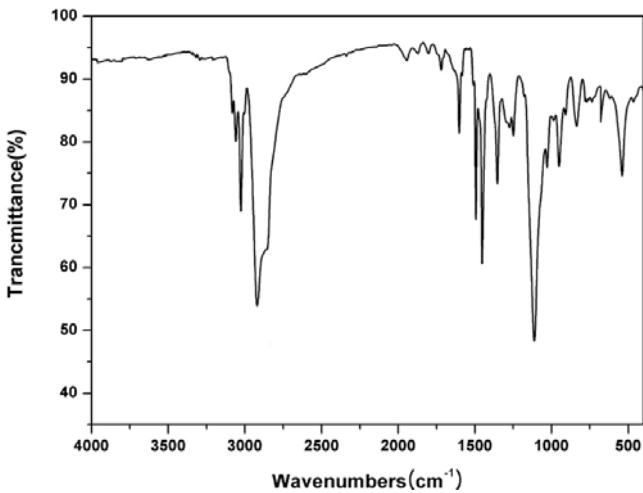


Figure 3. IR-spectrum of 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin.

도를 가진 클로로메틸화된 styrene-DVB 공중합체의 열분해 곡선으로 330~460 °C 부근에서 90.5%의 무게 감량과 460~840 °C 범위에서 8.26%의 무게 감량이 일어나는 것으로 보아 이 공중합체는 styrene과 DVB의 두 그룹으로 결합되어 있음을 알 수 있고, Figure 5는 1% 가교도를 가진 1-aza-15-C-5-styrene-DVB 수지의 열분해 곡선으로 260~340 °C 범위에서 무게 감량은 25.0%로 1-aza-15-C-5이고, 340~450 °C 범위에서 무게감량은 61.0%로 styrene이며, 450 °C 이후에서 무게감량이 11.1%로 DVB가 각각 감소되었음을 보여주고 있다. 따라서 합성수지는 1-aza-15-C-5, styrene, DVB의 세 가지 물질이 결합되어 있음을 확인하였다. 2%, 5% 및 20% 가교도를 가진 수지들도 1% 수지와 유사한 결과를 얻었다.

따라서 본 연구에서 합성한 수지는 거대고리 리간드의 녹는점 (46~49 °C)보다 높은 250 °C 이상의 열분해 온도를 가지므로 열에 대하여 안정하며, 이와 같은 결과는 Blasius[12] 등이 보고한 수지의 특성보다 잘 일치한다.

또한, 흡착 특성 요소 중의 하나인 다공도를 알아보기 위해 비표면적을 분석하여 Table 3에 나타내었는데, 본 연구에서 합성한 1%,

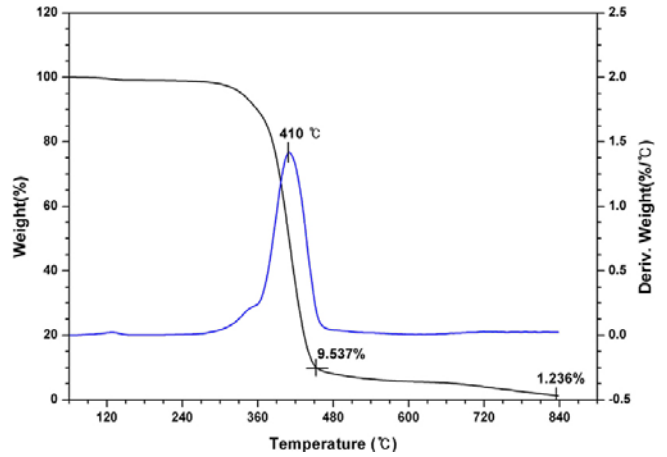


Figure 4. TGA curve of 1% crosslinked chloromethylated styrene-DVB copolymer.

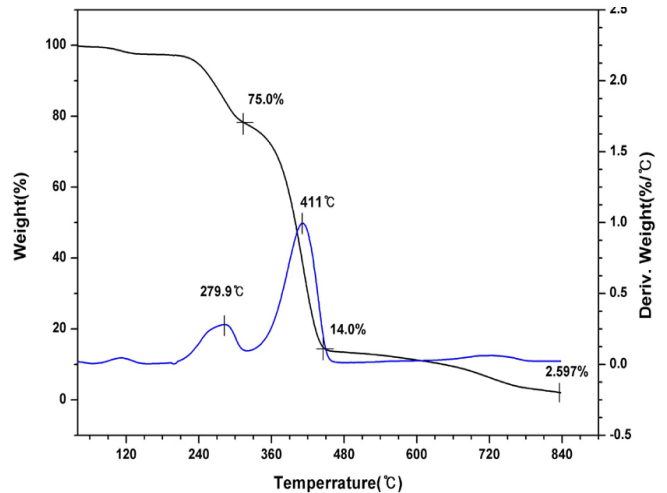


Figure 5. TGA curve of 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin.

Table 3. Surface Area Characteristic of 1-Aza-15-C-5-Styrene-DVB Resin with Crosslinked

Degree of crosslinking (%)	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
1	14.47	0.0205
2	11.85	0.0182
5	7.29	0.0073
20	5.04	0.0036

2%, 5% 및 20%의 가교도를 가진 1-aza-15-C-styrene-DVB 수지를 150 °C에서 30 min간 감압 건조시킨 후 비표면적 측정기를 사용하여 -196 °C에서 질소가스 흡착법으로 BET 표면적을 측정된 결과, 가교도가 증가할수록 비표면적은 감소되는 경향을 보였는데 이는 Howdle[18] 등의 연구에서도 보고되었으며, 기공 부피도 감소하는 경향을 나타냈다.

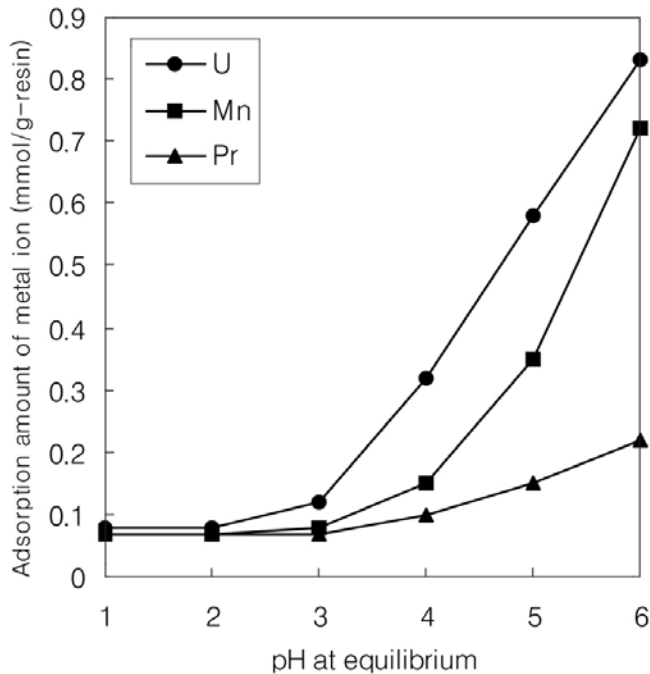


Figure 6. Amount of UO_2^{2+} , Mn^{2+} , and Pr^{3+} adsorbed on 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin with pH in ethanol (concentration : 3.0×10^{-3} M, time : 2 h).

3.2. 금속 이온의 흡착 특성

3.2.1. pH에 따른 영향

금속 이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 3.0×10^{-3} M의 우라늄, 망간 및 프라세뎀 이온을 에탄올 용매에서 2 h 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 수지의 pH 변화에 따른 흡착 특성을 조사한 결과는 Figure 6과 같다. 수지를 이용한 우라늄 이온의 흡착능은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3 이상에서 UO_2L^{2+} 의 안정한 착물 형성이 급격히 증가되며, 망간 이온의 흡착능은 pH 3~4 사이에서 서서히 증가하다가 pH 4 이상에서 MnL^{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 우라늄, 망간 이온은 안정한 착물을 형성[15]하여 큰 흡착율을 나타낸다. 반면, 프라세뎀 이온은 높은 pH 영역(산성)에서도 착물을 형성하지 못함을 보이고 있는데, 이는 +3가의 희토류원소 이온들은 강하게 수화되어 있어 cryptand 수지와 착물을 형성하기 위해서는 이 수화에너지[16]를 극복해야 되므로 착물 형성이 쉽지 않을 것이다. 한편, 수지는 중합되어 고분자화됨으로써 그물구조를 이루기 때문에 금속 이온의 포집 능력이 향상되는 것으로 사료된다. 그리고 본 연구에서는 수지가 염기성이므로 pH 6 이하인 산성 용액에서만 금속 이온의 흡착 실험을 수행하였다.

3.2.2. 시간에 따른 영향

수지로서 갖추어야 할 조건 중의 하나는 흡착 평형에 빨리 도달해야 하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 에탄올 용매 pH 6.0에서 1% 가교도를 가진 수지에 3.0×10^{-3} M의 우라늄, 망간 및 프라세

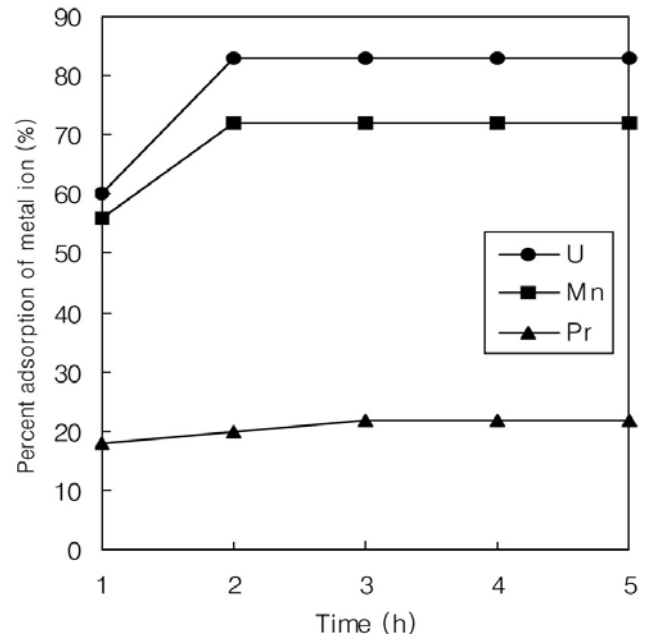


Figure 7. Adsorption rate of UO_2^{2+} , Mn^{2+} , and Pr^{3+} on 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin with time in ethanol (concentration : 3.0×10^{-3} M, pH : 6.0).

뎀 이온의 흡착평형 시간에 대하여 조사한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 수지와 착물을 잘 형성하는 우라늄과 망간 이온은 흡착율이 83%와 72%로 크며[10], 프라세뎀 이온은 22% 정도로 cryptand 계 수지와 착물을 잘 형성하지 못함을 보여준다. 그리고 수지에 대한 각 금속 이온의 흡착율은 우라늄 > 망간 > 프라세뎀 이온의 순서이며, 이는 금속 이온과 수지의 정전기적 상호작용이 매우 커 안정한 착물을 형성[17]한다는 이론에 의하나 프라세뎀 이온은 수화 에너지의 영향으로 낮은 흡착율을 보인다. 그리고 이러한 금속 이온들은 각 흡착율에 관계없이 1% 수지와 착물형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되기 때문에 2 h 정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다. 이것으로 보아 질소 원자를 주계 원자로 가지고 있는 cryptand형 금속 착물의 경우는 이온 직경-공동 반경 개념[12,13]뿐만 아니라 금속 이온과 수지간의 공유결합성, 금속이온의 수화에너지 등이 복합적으로 작용됨을 알 수 있다.

3.2.3. 수지 가교도에 따른 영향

Figures 8~10은 1%, 2%, 5% 그리고 20%의 가교도를 가진 수지를 이용하여 우라늄, 망간 및 프라세뎀 이온의 농도를 $1.0 \sim 6.0 \times 10^{-3}$ M 범위에서 변화시키면서 에탄올 용매에서 흡착량을 살펴보았다.

Figures 8과 9에서 보는 바와 같이 우라늄과 망간 이온에서는 1%~2% > 5%~20%의 흡착 결과를 보이는데, 이는 스타이렌-DVB 공중합체 합성 시 DVB의 양에 따라 가교도가 결정되며 DVB 함량이 감소할수록 수지의 가교 밀도는 감소한 반면 다공도가 높아져 1%, 2%는 5%, 20%에 비하여 수지 속으로 금속 이온의 확산 속도가 크기 때문이며, 이는 Table 3의 비표면적 특성에서 다공도와 기공 부피를 살펴보았다. 그러나 우라늄 이온의 농도가 높은(6.0×10^{-3} M) 범위에서는 5%, 20%가 1%, 2%의 수지와 거의 같은 정도로 흡착된다. 반면, Figure 10의 프라세뎀 이온의 흡착율

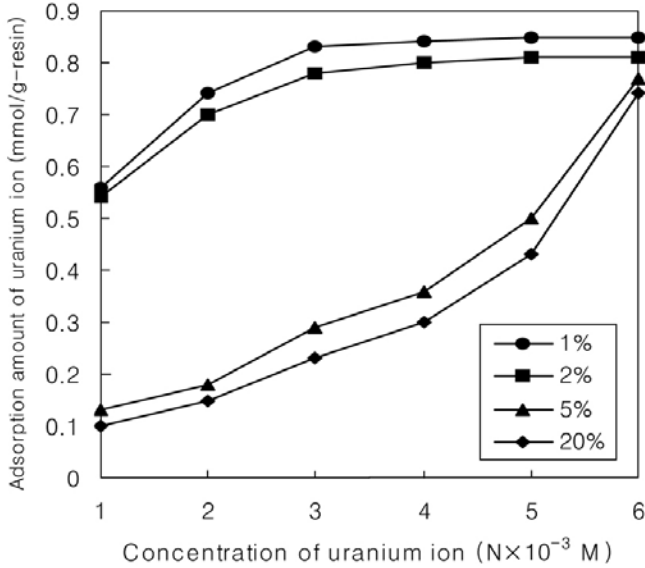


Figure 8. Amount of UO_2^{2+} on 1%, 2%, 5%, and 20% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin with concentration in ethanol (time : 2 h, pH : 6.0).

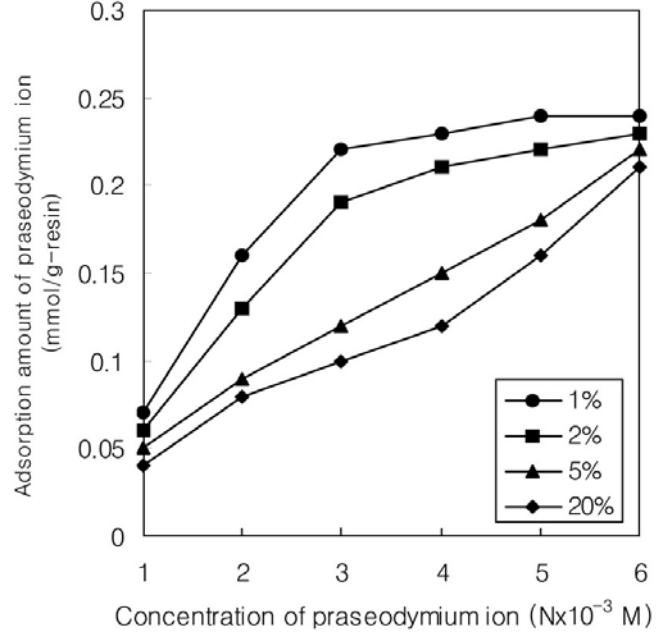


Figure 10. Amount of Pr^{3+} on 1%, 2%, 5%, and 20% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin with concentration in ethanol (time : 2 h, pH : 6.0).

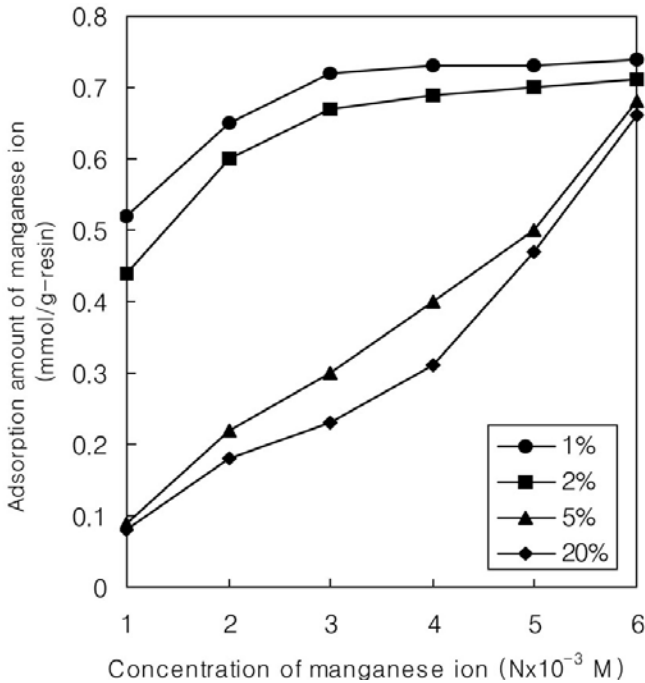


Figure 9. Amount of Mn^{2+} on 1%, 2%, 5%, and 20% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin with concentration in ethanol (time : 2 h, pH : 6.0).

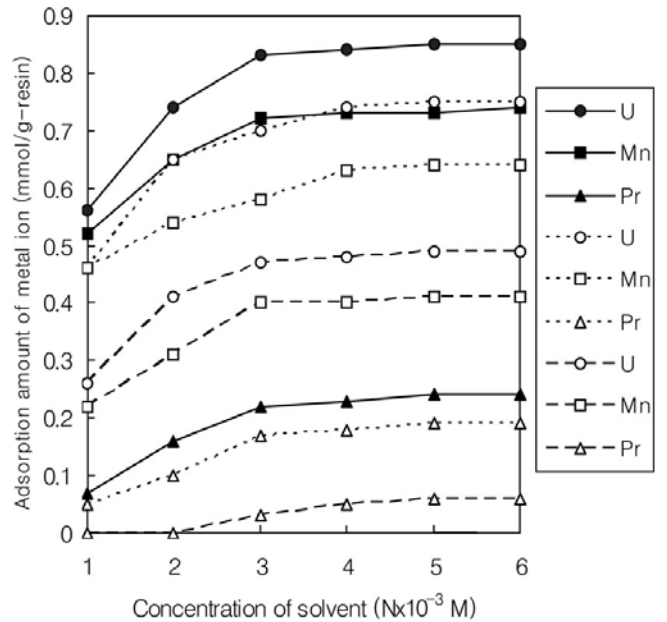


Figure 11. Amount of UO_2^{2+} (○), Mn^{2+} (□), and Pr^{3+} (△) on 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin with concentration of solvent in ethanol (—), nitrobenzene (···), and distilled water (---) (time : 2 h, pH : 6.0).

은 가교도가 1%, 2%, 5%, 20% 모두에서 수화에너지의 영향으로 아주 낮게 나타났다.

Figures 8~10의 흡착 곡선에서 관측된 최대 흡착량을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량인데 1% 수지에 대한 우라늄, 망간 및 프라세뎀 이온의 겉보기 용량은 각각 0.85, 0.74 및 0.24 mmol/g 이었다.

3.2.4. 용매 유전상수에 따른 영향

용매의 종류에 따른 금속 이온들의 흡착 영향을 알아보기 위해서 유전상수 (ϵ , 25 °C)의 크기가 다른 증류수(78.54), 니트로벤젠 (34.82) 및 에탄올(24.55) 중에서 우라늄, 망간 그리고 프라세뎀 이온의 흡착을 조사 결과를 Figure 11에 나타내었다.

Figures 8~10에서 2%, 5%, 20%의 가교도를 가진 수지는 1%의 가교도를 가진 수지보다 전반적으로 금속 이온의 흡착율이 저조하므로 Figure 11에서는 1%의 가교도를 가진 수지를 선택하여 금속 이온의 농도를 $1.0 \sim 6.0 \times 10^{-3}$ M로 조절하면서 흡착율을 살펴보았다. 그러나 우라늄 > 망간 > 프라세뒴 이온의 순이며, 용매는 에탄올 > 니트로벤젠 > 증류수의 순으로 흡착율이 증가하였다. 이는 유전상수 값이 작을수록 정전기적 결합력(쿨롱의 힘)이 커서 흡착에 영향을 미쳤기 때문이다.

4. 결 론

스타이렌 위험물을 함유한 합성수지를 이용하여 희토류 금속 이온들을 선택적으로 분리 회수할 목적으로 여러 가지 조건에 따른 흡착 실험을 한 결과는 다음과 같다.

1) 합성수지는 가교도가 증가할수록 가교 밀도가 증가되고 다공도가 낮아져 염소의 함량이 감소되며, 이 과정에서 치환되는 거대 고리 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량의 감소를 가져왔다.

2) 합성수지는 250 °C 이상의 열분해 온도를 가지므로 열에 대하여 안정하다.

3) 합성수지는 가교도가 1%, 2%, 5% 그리고 20%로 증가 될수록 비표면적은 감소되어 다공도가 낮아지고, 기공 부피도 감소되는 경향을 나타냈다.

4) 합성한 수지들은 에탄올 용매 pH 2 이하(강산성)에서 수지의 질소원자가 양성자화 되어 금속 이온의 흡착을 방해하나, pH 3 이상(약산성 쪽)으로 갈수록 금속 이온은 수지와 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착율을 나타냈다.

5) 수지에 대한 금속 이온의 흡착능은 우라늄 > 망간 > 프라세뒴 이온의 순으로 금속 이온과 수지간의 공유결합성과 금속 이온의 수화에너지 등에 영향을 받는다. 또한, 수지와 금속 이온의 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되어 2 h 정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다.

6) 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 5%와 20%의 가교도를 가진 수지에 비하여 DVB 함량이 적어 가교 밀도가 낮고 다공도가 높아 묽은 용액에서도 수지 속으로 금속 이온의 확산속도가 커서 금속 이온을 잘 흡착한다.

7) 용매에 따른 금속 이온의 흡착율은 에탄올 > 니트로벤젠 > 증류수의 순이며, 이는 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

위와 같은 결과들을 이용하여 인산비료나 저질탄의 폐액 속에 함유되어 있는 금속 이온들과 에너지원으로 이용될 수 있는 우라

늄 이온을 선택적으로 분리하여 폐 처리되고 있는 자원을 활용하면 환경오염을 줄이면서 에너지원도 얻을 수 있는 일거양득의 효과를 거둘 수 있으리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 광주보건대학 교내연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. G. Ha, *J. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 136 (1979).
2. K. W. Chi, Y. S. Ahn, K. T. Shim, H. Huh, and J. S. Ahn, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 688 (2002).
3. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
4. P. G. Grimslery, L. F. Lindoy, H. C. Lip, R. J. Smith, and J. T. Baker, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095 (1977).
5. L. F. Lindoy, K. R. Adam, D. S. Bladwine, A. Bashall, M. McPartlin, and H. R. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans., P.*, 237 (1994).
6. M. A. Ahearn, J. Kim, A. J. Leong, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, and O. A. Matthews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans., P.*, 3591 (1996).
7. K. S. Huh and S. G. Sin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 680 (1998).
8. H. D. Jeong, D. S. Kim, and K. I. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 123 (2005).
9. J. T. Kim and G. H. Rho, *J. Kor. Environ. Admst.*, **13**, 133 (2007).
10. G. Bombieri and G. Depaoli, *J. Chem. Acta.*, **18**, 123 (1976).
11. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **63**, 1844 (1991).
12. E. Blasius and K. P. Janzen, *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 2115 (1982).
13. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Poly. Sci.*, **29**, 2045 (1984).
14. S. K. Park and J. T. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 765 (2002).
15. M. Y. Suh, T. Y. Eom, I. S. Suh, and S. J. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **8**, 366 (1987).
16. Y. Marcus, Introduction to liquid state chemistry, *John Wiley & Sons, London, P.* 250 (1977).
17. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 386 (1970).
18. S. M. Howdle, K. Jerabek, V. Leocorbo, P. C. Marr, and D. C. Sherrington, *Polymer*, **41**, 7272 (2000).