

## 스타이렌 위험물을 포함한 합성수지 흡착제에 의한 U(VI), Ca(II), Sm(III) 이온들의 흡착

김 준 태\*

조선대학교 화학과

(2008. 12. 24. 접수. 2009. 2. 10. 승인)

## Adsorption of uranium(VI), calcium(II), and samarium(III) ions on synthetic resin adsorbent with styrene hazardous materials

Joon-Tae Kim\*

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

(Received December 24, 2008; Accepted February 10, 2009)

**요 약:** 1%, 2%, 5% 및 10%의 가교도를 가진 스타이렌(제4류 위험물중 제2석유류) 디비닐벤젠 공중합체에 1-aza-12-crown-4 거대고리 리간드를 치환반응으로 결합시켜 수지들을 합성하였다. 이들 수지의 합성은 염소 함량, 원소 분석, 열중량 분석, 비표면적(BET) 그리고 IR-분광법으로 확인하였다. 수지 흡착제에 의한 금속 이온들의 흡착에 미치는 pH, 시간, 수지의 가교도 그리고 용매의 유전상수에 따른 영향들을 조사하였다. 금속 이온들은 pH 3 이상에서 큰 흡착율을 보였으며, 금속 이온들의 흡착 평형은 2시간 정도였다. 한편, 에탄올 용매에서 수지에 대한 금속 이온의 흡착 선택성은  $UO_2^{2+} > Ca^{2+} > Sm^{3+}$  이온이었고, 우라늄 이온의 흡착력은 1%, 2%, 5% 및 10%의 가교도 순으로 감소하였으며, 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

**Abstract:** Azacrown resins were synthesized by mixing 1-aza-12-crown-4 macrocyclic ligand into styrene (2th petroleum in 4th class hazardous materials) divinylbenzene (DVB) copolymer with crosslinkage of 1%, 2%, 5% and 10% by substitution reaction. The synthesis of these resins was confirmed by content of chlorine, element analysis, thermogravimetric analysis (TGA), surface area (BET), and IR-spectroscopy. The effects of pH, time, crosslinkage of resins and dielectric constant of solvent on adsorption of metal ions by resin adsorbent were investigated. Metal ions showed a great adsorption over pH 3 and adsorption equilibrium of metal ions was about two hours. In addition, adsorptive selectivity of metals on the resin in ethanol solvent was increased in the order of  $UO_2^{2+} > Ca^{2+} > Sm^{3+}$  ion and adsorption of uranium ion was decreased with increase of crosslinkage such as 1%, 2%, 5% and 10% and was inversely proportional to the order of dielectric constant of solvents.

**Key words:** 1-aza-12-crown-4, macrocyclic ligand, crosslinkage, styrene divinylbenzene (DVB)

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)62-673-0098 Fax : +82-(0)62-958-7619

E-mail : kjt7614@hanmail.net

## 1. 서 론

Lindoy와 공동 연구자들<sup>1-3</sup>은 일련의 질소-산소 주계 거대고리 리간드를 합성하여 전이 금속 이온과 후전이 금속 이온의 착물 형성을 연구하고, 특정 금속 이온에 대한 선택성을 갖는 거대고리 리간드를 찾고, 그러한 선택성이 나타나게 되는 원인을 조사하였다.

Cryptand계(crown에 질소나 황을 포함) 거대고리 화합물은 고리를 형성하고 있는 주계 원자의 성질에 따라서 알칼리, 알칼리 토금속, 전이 금속 및 중금속 이온과 안정한 착물<sup>4,5</sup>을 이루고 있으며, 이러한 금속 이온의 분리는 용매 추출계의 평형 연구<sup>6,7</sup>에서부터 시작되었다.

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 기술이나 복잡한 설비 없이도 쉽게 할 수 있기 때문에 다양한 형태로 이용이 검토되고 있다.<sup>8-10</sup>

X-ray 분석법에 의하여 란탄족과 우라늄 착물에 대한 구조 결정을 하였는데 동일 평면상의 모든 산소 원자들은 우라늄 이온과 결합 한다"는 사실을 밝혔다. 한편, 용매 추출법이나 거대고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상으로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성이 있는 거대고리 화합물의 유실에 의한 환경오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법을 개발하기 위한 연구<sup>12</sup>가 활발히 진행되어 왔다. Blasius 등<sup>13,14</sup>은 여러 가지 거대고리 화합물과 포름알데히드를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기를 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, 20세기에 들어 세계 각 국들은 자국 내에서 필요로 하는 에너지원을 충당하기 위하여 여러 가지 방법으로 에너지 개발을 촉진시켜 왔으며, 부존자원이 없는 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. 이와 같은 이유로 항구적인 에너지 해결책의 하나가 환경을 최대한 보존하면서 에너지원으로 이용할 수

있는 우라늄을 이용한 원자력산업의 등장이다. 국내에서도 피산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 우라늄 함량이 0.42~1.2%<sup>15</sup>로 폐기물처리 면이나 자원 보존이란 측면에서도 분리 회수가 시급한 실정이며, 우라늄이 들어 있는 자원에는 고위품의 용도가 대단히 많은 희토류 금속이 공존되어<sup>16</sup> 있으므로 우라늄을 선택적으로 분리한다면 공존된 금속들을 부수적으로 회수가 가능하다.

따라서 본 연구에서는 에너지원으로 이용될 수 있는 우라늄을 선택적으로 흡착할 수 있는 방법을 알아보고자 Blasius 등의 연구에 착안하여 cryptand계 수지로 1-aza-12-crown-4(1-aza-12-C-4)를 이용하고, 우라늄이 들어있는 자원에는 희토류 금속이 공존되어 있으며, cryptand계 거대고리 화합물은 고리를 형성하고 있는 주계 원자의 성질에 따라 알칼리 토금속 이온과 안정한 착물을 이루고, 수지와 금속 이온의 흡착력은 이온 직경-공동 반경 개념의 특성에 따른다고 하는데 근간하여 우라늄( $UO_2^{2+}$ ), 칼슘( $Ca^{2+}$ ) 및 사마륨( $Sm^{3+}$ ) 이온을 선택하여 새로운 기능성 수지를 합성<sup>17</sup>한 다음 금속 이온들의 흡착<sup>18,22</sup>에 대하여 알아보고자 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약 및 기기

1-aza-12-crown-4, samarium nitrate 및 styrene은 Aldrich사(U.S.A)의 제품을, uranyl nitrate은 Fluka사(U.S.A)의 제품을, 1,4-divinyl benzene(55%), 1,4-dioxane, benzoyl peroxide는 동경화성(Japan)의 특급 시약을, calcium nitrate, benzene, toluene, potassium iodide 등은 일반시약(동양화학, Korea)을 그대로 사용하였다.

염소 이온의 정량은 Orion사(U.S.A)의 염소 선택성 전극을, 적외선 스펙트럼은 Shimadzu사(Japan)의 IDP-440A 적외선 스펙트로메트로, 원소분석은 Carlo-Erba사(Italy)의 Model 1108 원소분석기로, 열중량 분석은 T.A사(U.S.A)의 TA-2050 열중량 분석기로, 비표면적은 미래사(Korea)의 naoprosity-XQ로, pH 측정은 Corning사(U.S.A)의 pH meter 320 카로멜 유리 전극을 사용하였다. 그리고 우라늄, 칼슘 및 사마륨 이온은 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) (Agilent사, U.S.A) Lab-test 710 형과 Coleman spectrophotometer (350~750 nm) (Shimadzu사, Japan)를 사용하여 각각 측정하였다.

## 2.2. 수지의 합성

### 2.2.1. 스타이렌 위험물을 포함한-DVB 공중합체의 합성

스타이렌은 제4류 위험물중 제2석유류에 속하며 무색의 독성이 있는 벤젠 유도체로서 독특한 냄새를 가진 액체이고, 알콜, 에테르, 이황화탄소에 녹고 물에는 불용성이며, 중합(가열, 빛, 과산화물) 반응으로 무색의 고체 상태를 이루는 물질이다.

공중합체의 합성은 환류 냉각기와 온도계를 장치한 500 mL의 삼구플라스크에 질소 가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 장치를 설치하여 스타이렌-DVB 공중합체를 합성<sup>17</sup>하였다. 삼구플라스크에 250 mL의 증류수를 가하고 수지를 가교도에 따라 1% 경우는 스타이렌 99 mL/DVB 1.8 mL, 2% 경우는 스타이렌 98 mL/DVB 3.6 mL, 5% 경우는 스타이렌 95 mL/DVB 9.0 mL 그리고 10% 경우는 스타이렌 90 mL/DVB 18 mL을 가하고 개시제로 1 g의 벤조일 퍼옥사이드, 안정제로 10 g의 NaCl, 0.5 g의 젤라틴 및 1.5 g의 아라비아고무를 가한 후 1500 rpm으로 교반하면서 90°C에서 12시간 동안 반응시켜 냉각시킨 다음 상등액을 버리고 메탄올을 가하여 공중합체를 세척한 다음 증류수 메탄올 순으로 다시 세척하였다.

### 2.2.2. 공중합체의 염소화 반응

2.2.1.에서 합성한 스타이렌-DVB 공중합체를 110°C에서 48시간 이상 건조시킨 다음 5 g을 취하여 250 mL의 플라스크에 넣고 100 mL의 클로로에테르를 가하여 실온에서 2시간 동안 팽윤시켰다. 25 mL의 클로로에테르에 2 g의 염화아연을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 버리고 100 mL의 디옥산-증류수(70:30) 혼합용액을 가하여 2시간 교반하면서 공중합체를 세척한 다음 건조기에서 50°C로 3일간 건조시켰다.

### 2.2.3. 공중합체의 관능화 반응

클로로메틸화시킨 1%, 2%, 5% 그리고 10%의 스타이렌-DVB 공중합체 각각 2.83 g씩에 50 mL의 벤젠을 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 여액의 벤젠을 제거한 후, 50 mL의 톨루엔과 0.75 g의 KI, 그리고 1-aza-12-C-4 거대고리 리간드 1.76 g을 가하고 질소 분위기에서 55°C로 30시간 교반 환류 하였다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고 2 M 염산, 증류수, 1 M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하

여 공기 중에서 건조시켜 얻은 1%, 2%, 5% 및 10%의 가교도를 가진 1-aza-12-C-4-스타이렌-DVB 수지(cryptand 합성수지 혹은 수지)는 300~400 mesh였다.

## 2.3. 실험방법

수지의 합성과정에서 가교도에 따른 염소의 함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소의 함량을 측정하고, 수지들의 합성은 열중량 분석에 의한 무게 감소와 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 가교도에 따른 비표면적 측정, 원소분석기로 C, H, N, O 원소들의 함량을 분석하였다. 또한 pH, 시간, 가교도, 용매의 유전상수 크기에 따른 금속 이온의 흡착 특성을 조사하기 위하여 3.0 mM의  $UO_2(NO_3)_2$  과  $Ca(NO_3)_2$  및  $Sm(NO_3)_3$  용액 일 정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1%, 2%, 5% 및 10% 가교도의 수지 1 g씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 저온 후 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는 우라늄, 칼슘 및 사마륨 이온을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

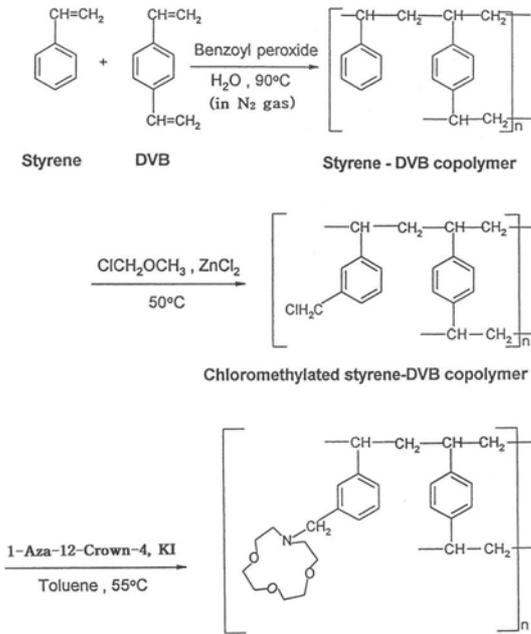
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 수지의 특성

스타이렌-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온교환 수지 합성에 많이 사용되는 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 하여 수용액에서 서스펜션 중합반응으로 Scheme 1과 같이 합성<sup>17</sup>하였다.

한편, 공중합 과정에서 가교도에 따른 염소의 함량을 측정하기 위해서 열 가수분해 시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고 염화 이온 선택성 전극을 사용하여 측정한 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 치환반응 과정에서 염소의 함량이 감소되었다.

Fig. 1은 KBr 원판법으로 얻은 가교도 1%의 공중합체를 대표적으로 나타낸 IR-스펙트럼으로 3000~3100  $cm^{-1}$ 의 방향족 C-H, 1460~1500  $cm^{-1}$ 의 벤젠고리 CC 이중결합 등이 나타나고, 1750~1950  $cm^{-1}$ 에서 mono-치환체의 특성을 나타내는 4개의 흡수피크를 볼 수 있으며, 700  $cm^{-1}$ 에서 C-Cl 진동에 관련되는 강한 흡수피크를 확인 할 수 있다. 여기에 나타내지 않은 2%,



Scheme 1.

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                  |
| 10                        | 10.08                  |

5%, 10%의 공중합체도 모두 같은 특성을 나타내었으며, 클로로메틸화 과정에서 클로로에테르는 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 공중합체는 클로로에테르에 의해 크게 팽윤되며, 클로로메틸화된 1%, 2%, 5%의 공중합체는 연한 황색을 띤 백색이지만, 10% 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띄었다.

Fig. 2는 KBr 원판법으로 얻은 1-aza-12-C-4의 IR-스펙트럼이다. 3400 cm<sup>-1</sup>에서 N-H의 피크와 2800~2950 cm<sup>-1</sup>에서 지방족 C-H, 그리고 1050~1150 cm<sup>-1</sup>에서 C-O-C와 C-N-C의 피크, 1500 cm<sup>-1</sup>에서 H-C-H의 피크를 각각 볼 수 있다.

Fig. 3은 KBr 원판법으로 얻은 1% 가교도를 가진 1-aza-12-C-4-스타이렌-DVB 수지의 IR-스펙트럼을 대표로 나타내었다. 여기에 나타난 바와 같이 클로로메틸화된 스타이렌-DVB 공중합체에 1-aza-12-C-4 리간드를 결합시키면 700 cm<sup>-1</sup>부근에서 C-Cl의 흡수 피크

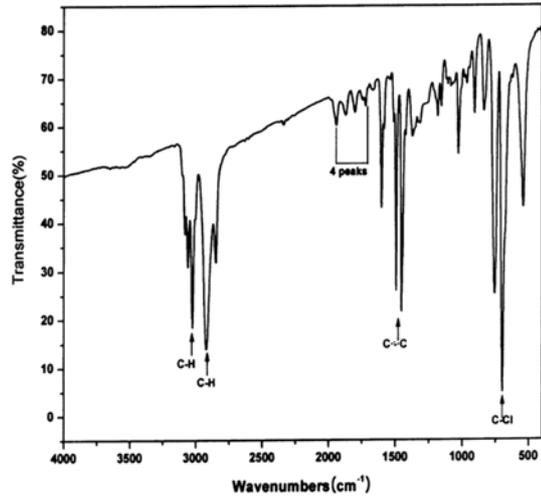


Fig. 1. IR-spectrum of 1% crosslinked chloromethylated styrene-DVB copolymer.

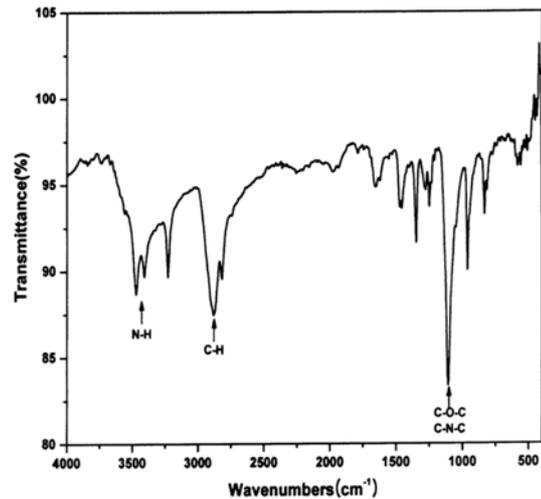


Fig. 2. IR-spectrum of 1-aza-12-C-4.

와 3400 cm<sup>-1</sup>의 N-H 피크가 보이지 않는 것으로 보아 1-aza-12-C-4가 치환되었으며, 거대고리 리간드(1-aza-12-C-4)의 도입으로 1150 cm<sup>-1</sup>의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 피크를 볼 수 있다.

한편, 합성수지의 열에 대한 안정성을 알아보기 위하여 TGA로 분석한 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었는데, Fig. 4는 1% 가교도를 가진 클로로메틸화된 스타이렌-DVB 공중합체의 열분해 곡선으로 330~450 °C 부근에서 90.5%의 무게 감량과 460~840 °C 범위에서 8.26%의 무게 감량이 일어나는 것으로 보아 이 공중합체는 스타이렌과 DVB의 두 그룹으로 결합되어 있

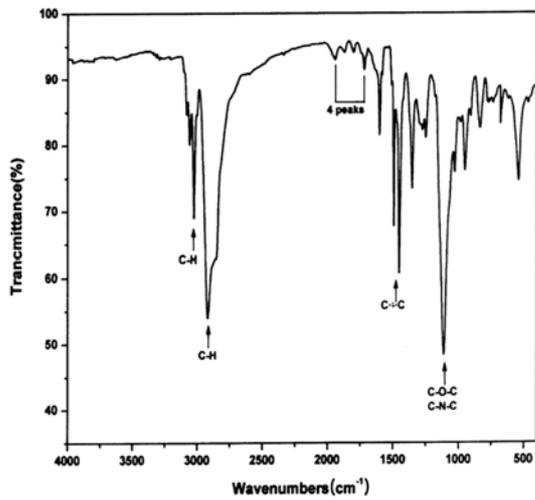


Fig. 3. IR-spectrum of 1% crosslinked 1-aza-12-C-4-styrene-DVB resin.

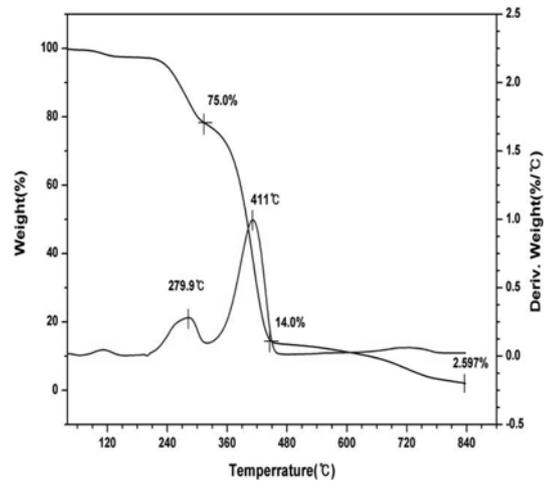


Fig. 5. TGA curve of 1% crosslinked 1-aza-12-C-4-styrene-DVB resin.

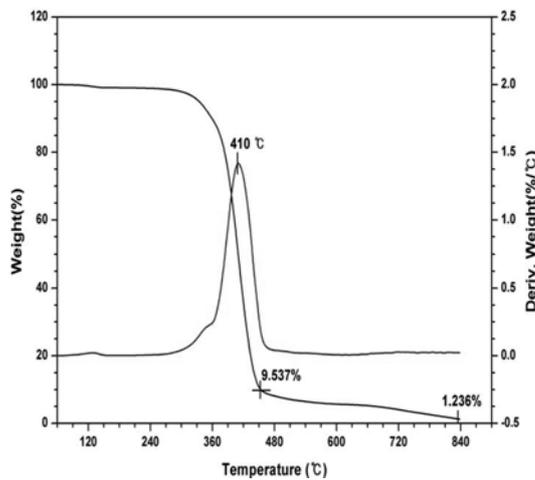


Fig. 4. TGA curve of 1% crosslinked chloromethylated styrene-DVB copolymer.

Table 2. Compositions of 1-aza-12-C-4-styrene-DVB-resins with various crosslinked

| Degree of crosslinking(%) | C(%)  | H(%) | N(%) | O(%)  |
|---------------------------|-------|------|------|-------|
| 1                         | 76.92 | 8.37 | 3.32 | 11.39 |
| 2                         | 76.96 | 8.38 | 3.26 | 11.40 |
| 5                         | 77.03 | 8.42 | 3.11 | 11.44 |
| 10                        | 77.19 | 8.47 | 2.85 | 11.49 |

를 가지므로 열에 대하여도 안정하다고 판단된다. 이와 같은 결과는 Blasius 등<sup>13,14</sup>이 보고한 수지의 특성 과도 잘 일치한다.

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 치환반응 과정에서 염소의 함량이 감소되고, 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량의 감소를 초래하였다.

한편, 흡착 특성 요소 중의 하나인 다공도를 알아보기 위해 비표면적을 분석하여 Table 3에 나타내었는데, 본 연구에서 합성한 1%, 2%, 5% 및 10%의 가교도를 가진 1-aza-12-C-4-스타이렌-DVB 수지를 150 °C에서 30분간 감압 건조시킨 후 비표면적 측정기를 사용하여 -196 °C에서 질소가스 흡착법으로 BET 표면적을 측정 한 결과, 가교도가 증가할수록 비표면적은 감소되는 경향을 보였는데 이는 Howdle<sup>22</sup> 등의 연구에서도 보고되

음을 알 수 있었고, Fig. 5는 1% 가교도를 가진 1-aza-12-C-4-스타이렌-DVB 수지의 열분해 곡선으로 260~310 °C 범위에서 무게 감량은 25.0%로 1-aza-12-C-4이고, 310~450 °C 범위에서 무게감량은 64.0%로 스타이렌 이며, 450 °C 이후에서 무게감량이 11.0%로 DVB가 각각 감소되었음을 보여주고 있다. 따라서 1-aza-12-C-4, 스타이렌, DVB 세 가지 물질이 결합되어 있음을 확인하였다. 그리고 2%, 5% 및 10%의 가교도를 가진 수지들도 1%와 같은 결과를 얻었다.

본 연구에서 합성한 수지는 거대고리 리간드의 녹는점(46~49 °C)보다 높은 250 °C 이상의 열분해 온도

Table 3. Surface area characteristic of 1-aza-12-C-4-styrene-DVB resin with various crosslinked

| Degree of crosslinking (%) | BET surface area (m <sup>2</sup> /g) | Pore volume (cm <sup>3</sup> /g) |
|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1                          | 14.18                                | 0.0196                           |
| 2                          | 12.57                                | 0.0171                           |
| 5                          | 6.98                                 | 0.0094                           |
| 10                         | 5.12                                 | 0.0052                           |

었으며, 기공 부피도 감소하는 경향을 나타내었다.

### 3.2. 금속 이온의 흡착

#### 3.2.1. pH 변화에 따른 영향

수지에 대한 금속 이온들의 흡착 가능한 산도 영역을 알아보기 위하여 3.0 mM의 우라늄, 칼슘 및 사마륨 이온을 에탄올 용매에서 2시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 수지의 pH 변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 6과 같다. 수지를 이용한 우라늄 이온의 흡착율은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3 이상에서 UO<sub>2</sub>L<sup>2+</sup>의 안정한 착물 형성이 급격히 증가되고, 칼슘 이온의 흡착율은 pH 3~4 사이에서 서서히 증가하다가 pH 4 이상에서 CaL<sup>2+</sup>의 안정한 착물 형성이 급격히 증가됨을 나타내는데, 이는 수지가 염기성 아민이므로 강산성(pH<2) 용액에서는 수지의 질소 원자가 양성자화되어 금속 양이온의 흡착을 방해하고, 약산성(pH>3) 용액으로

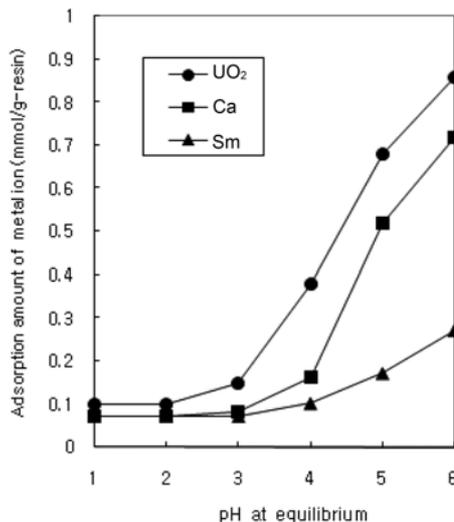


Fig. 6. Amount of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Sm<sup>3+</sup> absorbed on 1% crosslinked 1-aza-12-C-4-styrene-DVB resin in ethanol. (concentration : 3.0 mM, time : 2hr)

갈수록 우라늄과 칼슘 이온은 안정한 착물<sup>23</sup>을 형성할 뿐만아니라 우라늄은 pH 4 이상의 수용액에서 가수분해에 의해 UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>이 생성되기 시작하여 수산화물의 침전에 영향을 받아 큰 흡착율을 나타낸 것으로 사료된다. 반면, 사마륨 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<sup>24</sup>를 극복해야 되므로 착물 형성이 쉽지 않은 것으로 생각된다. 한편, 수지는 중합되어 고분자화 됨으로써 그물구조를 이루기 때문에 금속 이온의 포집 능력이 향상되는 것으로 생각되어진다. 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 mM의 우라늄, 칼슘 및 사마륨 이온들의 흡착평형 시간에 대하여 조사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 수지와 착물을 잘 형성하는 우라늄과 칼슘 이온은 흡착율이 84%와 72%로 크며,<sup>12</sup> 사마륨 이온은 27%정도로 수지와 착물을 잘 형성하지 못함을 보여준다. 그리

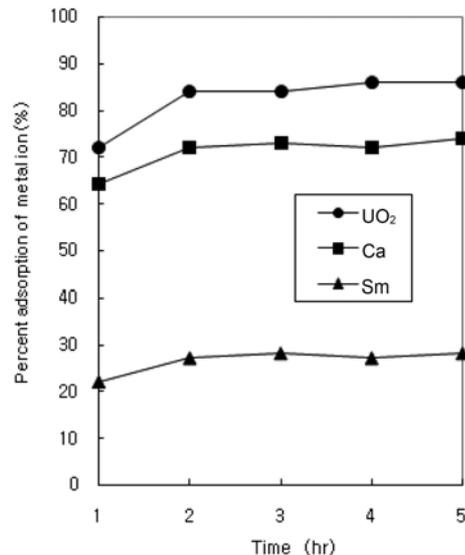


Fig. 7. Adsorption rate of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Sm<sup>3+</sup> on 1% crosslinked 1-aza-12-C-4-styrene-DVB resin in ethanol. Distribution coefficients (mL/g) : U(83.8), Ca(71.6), and Sm(26.7). (concentration : 3.0 mM, pH : 6.0)

고 수지에 대한 각 금속 이온의 흡착율은 우라늄 > 칼슘 > 사마륨 이온의 순서인데, 이는 수지에 대한 금속 이온 공동의 비가 0.7~0.9 정도면 정전기적 상호작용이 매우 커 안정한 착물을 형성<sup>25</sup>한다는 이론에 의하여 수지 공동(2.45 Å)의 크기 대 우라늄(2.38 Å), 칼슘(2.28 Å), 사마륨(2.20 Å) 이온의 크기 비를 살펴보면 0.97(우라늄), 0.93(칼슘), 0.90(사마륨)로 모두 착물을 잘 형성할 것 같지만, 사마륨 이온은 수화에너지의 영향으로 낮은 흡착율을 보인다. 그리고 이러한 금속 이온들은 각 흡착율에 관계없이 1% 수지와 착물형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되기 때문에 2시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다. 이것으로 보아 질소 원자를 주체 원자로 가지고 있는 cryptand형 금속 착물의 경우는 이온 직접-공동 반경 개념<sup>15</sup> 뿐만 아니라 금속 이온과 수지간의 공유결합성, 금속이온의 수화에너지 등이 복합적으로 작용됨을 알 수 있다.

### 3.2.3. 수지의 가교도에 따른 영향

Fig. 8은 1%, 2%, 5% 그리고 10%의 가교도를 가진 수지를 이용하여 우라늄 이온의 농도를 1.0~6.0 mM 범위에서 변화시키면서 에탄올 용매에서 흡착량을 살펴 보았다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 1.0 mM에서 0.5 mmol/g 이상을 흡착하나 5%와 10%의 가교도를 가진 수지는 0.1

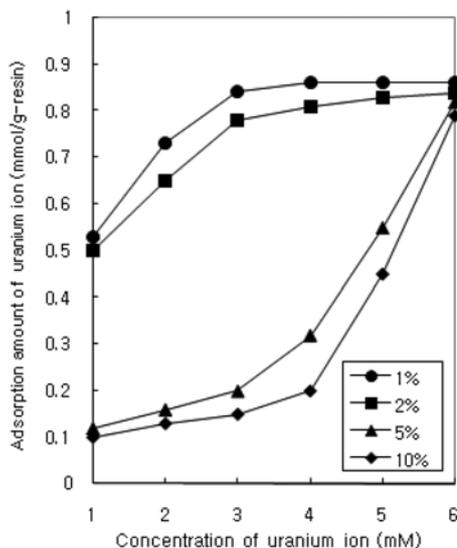


Fig. 8. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on 1%, 2%, 5%, and 10% crosslinked 1-aza-12-C-4-styrene-DVB resin in ethanol. (time : 2hr, pH : 6.0)

mmol/g 밖에 흡착하지 못하고, 1%~2% > 5%~10%의 흡착 결과를 보이는데 이는 스타이렌-DVB 공중합체 합성시 DVB의 양에 따라 가교도가 결정되며 DVB 함량이 감소할수록 수지의 가교 밀도는 감소한 반면 다공도가 높아져 1%, 2%는 5%, 10%에 비하여 수지 속으로 우라늄 이온의 확산 속도가 크기 때문이며, 이는 Table 3의 비표면적 특성에서 다공도와 기공 부피를 살펴보았다. 그러나 우라늄 이온의 농도가 높은 (6.0 mM) 범위에서는 5%, 10%가 1%, 2%의 수지와 거의 같은 정도로 흡착된다.

Fig. 8의 흡착 곡선에서 관측된 최대 흡착량을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 2%, 5% 및 10% 수지에 대한 우라늄 이온의 겉보기 용량은 각각 0.86, 0.84, 0.82 및 0.79 mmol/g 이었다.

### 3.2.4. 용매의 유전상수에 따른 영향

용매의 종류에 따라 우라늄 이온의 흡착 영향을 알아보기 위해서 유전상수( $\epsilon$ , 25 °C)의 크기가 다른 증류수(78.54), 니트로벤젠(36.00) 및 에탄올(24.30) 중에서 우라늄 이온의 흡착율을 조사한 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 8에서 5%와 10%의 가교도를 가진 수지는 1%의 가교도를 가진 수지보다 전반적으로 금속 이온의 흡착율이 저조하므로 Fig. 9에서는 1%의 가교도를 가진 수지를 선택하여 금속 이온의 농도를 1.0~6.0 mM로 조절하면서 우라늄 이온의 흡착율을 살펴 보았더니

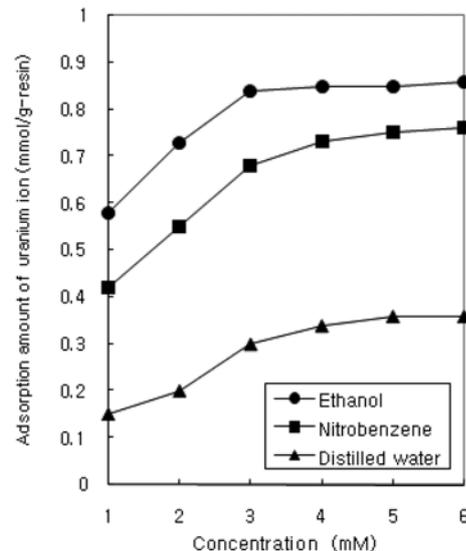


Fig. 9. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on 1% crosslinked 1-aza-12-C-4-styrene-DVB resin in ethanol, nitrobenzene, and distilled water. (time : 2hr, pH : 6.0)

중류수<니트로벤젠>에탄올의 순으로 흡착율이 증가하였다. 이는 유전상수 값이 작을수록 정전기적 결합력(쿨롬의 힘)이 크기 때문이다.

#### 4. 결 론

스타이렌 위험물을 포함한 합성수지를 이용하여 우라늄과 금속 이온들을 선택적으로 흡착시킬 목적으로 여러 가지 조건에 따른 실험을 한 결과는 다음과 같다.

수지의 가교도에 따른 밀도 차이로 다공도가 달라져 염소의 함량이 변화되면서 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량도 달라졌으며, 본 연구에서 합성한 수지는 거대고리 리간드의 녹는점(46-49°C)보다 높은 250°C 이상의 열분해 온도를 가지므로 열에 대하여도 안정하며, 가교도가 증가할수록 비표면적과 기공도 부피는 감소되는 경향을 보였다. pH 2 이하(강산성)에서는 수지의 질소원자가 양성자화 되어 금속 이온의 흡착을 방해하나, pH 3 이상(약산성 쪽)으로 갈수록 금속 이온과 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착율을 나타냈다. 금속 이온의 흡착율은 수지에 대한 금속 이온 공동의 비, 금속 이온과 수지간의 공유결합성 그리고 금속 이온의 수화에너지 등에 영향을 받으며, 수지와 금속 이온의 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되어 2시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달하였다. 낮은 가교도(1%, 2%)를 가진 수지는 높은 가교도(5%, 10%)를 가진 수지에 비하여 DVB 함량이 적어 가교 밀도가 낮고 다공도가 높아져 묽은 용액에서도 수지 속으로 금속 이온의 확산 속도가 커서 금속 이온을 잘 흡착하고, 수지에 대한 금속 이온의 흡착율은 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

이와 같은 결과들을 이용하여 인산비료의 폐액이나 괴산의 저질탄 속에 함유되어있는 금속 이온들과 에너지원으로 이용될 수 있는 우라늄 이온을 선택적으로 흡착하여 분리할 수 있는 기술을 개발하면 폐 처리되고 있는 자원이 활용되고 환경오염을 줄이면서 에너지원도 얻을 수 있는 일거양득의 효과를 거둘 수 있으리라 사료된다.

#### 참고문헌

1. L. F. Lindoy, K. R. Adam, D. S. Bladwine, A. Bashall, M. McPartlin and H. R. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton*

*Trans.*, 237-246(1994).  
 2. M. A. Ahearn, J. Kim, A. J. Leong, L. F. Lindoy, G. V. Meehan and O. A. Matthews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3591-3599(1996).  
 3. P. G. Grimslery, L. F. Lindoy, H. C. Lip, R. J. Smith and J. T. Baker, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095-2100(1977).  
 4. J. Kim, T. H. Ahn, M. R. Lee, M. H. Cho and S. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **43**(2), 167-171(1999).  
 5. K. W. Chi, Y. S. Ahn, K. T. Shim, H. Huh and J. S. Ahn, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**(5), 688-694(2002).  
 6. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(3), 4684-4692 (1971).  
 7. H. C. Lip, L. F. Lindoy, J. H. Rea, R. J. Smith, K. Henrick, M. Mcpartin and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.* **19**(11), 3360-3365(1980).  
 8. K. S. Huh and S. G. Sin, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **9**(5), 680-687(1998).  
 9. Y. J. Park, K. K. Park, M. Y. Suh, S. K. Yoon, K. S. Choi, K. Y. Jee and W. H. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **44**(4), 305-311(2000).  
 10. J. S. Lee and B. S. Choi, *Analy. Sci & Tech.*, **21**(4), 272-278(2008).  
 11. G. Bombieri and G. Depaoli, *Inorg. Chem. Acta.*, **18**, 123-129(1976).  
 12. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **63**(17), 1844-1851(1991).  
 13. E. Blasius and K. P. Janzen, *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 2115-2122(1982).  
 14. E. Blasius and P. G. Maurer, *Makromol. Chem.*, **178**, 649-657(1977).  
 15. H. Otsuka, H. Najima, M. Takagi and K. Ueno, *Anal. Chim. Acta*, **147**, 227-233(1983).  
 16. H. B. Yang, J. G. Lim, E. H. Lee and J. H. Yoo, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **10**(1), 143-147(1999).  
 17. H. Egawa, T. Nonaka and M. Ikari, *J. Appl. Poly. Sci.*, **29**, 2045-2053(1984).  
 18. S. K. Park and J. T. Kim, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **13**(8), 765-771(2002).  
 19. S. H. Lee, K. R. Kim, J. S. Shon, J. H. Yoo and H. S. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**(4), 296-301(1999).  
 20. J. G. Oh, *J. Kor. Chem. Soc.*, **48**(2), 215-219(2004).  
 21. K. B. Chung, H. H. Kim and S. H. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**(1), 8-12 (2000).  
 22. S. M. Howdle, K. Jerabek, V. Leocorbo, P. C. Marr and

- D. C. Sherrington, *Polymer*, **41**, 7272-7279 (2000).
23. M. Y. Suh, T. Y. Eom, I. S. Suh and S. J. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **8**(5), 366-371 (1987).
24. Y. Marcus, "Introduction to liquid state chemistry", John Wiley & Sons, London, (1977).
25. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(2), 386-391 (1970).