

스타이렌 위험물을 포함한 OenNdien 수지에 의한 우라늄(VI) 이온의 흡착 특성

김준태

조선대학교 자연과학대학 화학과
(2011년 9월 21일 접수, 2011년 9월 29일 심사, 2011년 10월 21일 채택)

Adsorption Characteristics of Uranium (VI) Ion on OenNdien Resin with Styrene Hazardous Material

Joon-Tae Kim

Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
(Received September 21, 2011; Revised September 29, 2011; Accepted October 21, 2011)

1%, 2%, 5% 및 15%의 가교도를 가진 클로로메틸화된 스타이렌-1, 4-디비닐벤젠에 OenNdien-H₄ 거대고리 리간드를 공중합반응으로 결합시켜 이온교환 수지를 합성하여 우라늄(UO₂²⁺), 칼륨(K⁺), 네오뎴(Nd³⁺) 금속 이온들의 흡착 특성을 여러 가지 실험 조건하에서 조사하였다. 이들 합성수지의 확인은 염소 함량과 원소 분석 그리고 IR-스펙트럼으로 하였으며, 수지에 대한 금속 이온들의 흡착에 미치는 pH, 시간 그리고 수지의 가교도에 따른 영향들을 조사한 결과 우라늄 이온은 pH 3 이상에서 큰 흡착률을 보였으며, 금속 이온들의 흡착 평형은 2 h 정도였다. 한편, 메탄올용액에서 수지에 대한 흡착 선택성은 우라늄(UO₂²⁺) > 칼륨(K⁺) > 네오뎴(Nd³⁺) 이온이었고, 금속 이온의 흡착력은 1%, 2%, 5% 및 15%의 가교도 순이었다.

Ion exchange resins have been synthesized from chloromethylated styrene-1,4-divinylbenzene (DVB) with 1%, 2%, 5% and 15%-crosslinkage and macrocyclic ligand of OenNdien-H₄ by copolymerization. The adsorption characteristics of uranium (UO₂²⁺), potassium (K⁺) and neodymium (Nd³⁺) metallic ions have been investigated. The synthesis of these resins was confirmed by content of chlorine, element analysis, and IR-spectrum. The effects of pH, time, and crosslinkage on adsorption of metallic ions were also studied. The uranium ion showed the fast adsorption on the resins above pH 3. The optimum equilibrium time for the adsorption of metallic ions was about two hours. The adsorption selectivity determined in methanol solution was in increasing order uranium (UO₂²⁺) > potassium (K⁺) > neodymium (Nd³⁺) ion. Moreover, the adsorption was increased with the crosslinkage concentration in order of 1%, 2%, 5% and 15%-crosslinkage resin.

Keywords: styrene, divinylbenzene, crosslinkage, macrocyclic ligand, OenNdien-H₄

1. 서 론

거대고리 화합물(OenNdien)은 고리를 형성하고 있는 주계 원자의 성질에 따라 알칼리, 알칼리 토금속, 전이 금속 및 중금속 이온과 안정한 착물[1]을 이루고 있으며, 이러한 물질을 이용한 금속 이온의 흡착 및 분리는 Frensdorff 등[2]에 의한 용매 추출계의 평형 연구에서부터 시작되었다.

Lindoy와 공동 연구자들[3-5]은 일련의 질소-산소 주계 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 조사하였다.

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[6-8].

Bombieri 등[9]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 거대고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상[10]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 등[11]은 여러 가지 거대고리 화합물과 포름알데히드를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며, 또한 스타이렌-1,4-디비닐벤젠(이하 스타이렌-DVB로 약칭함)에 거대고리 화합물을 치환시키고 이들 수지를 이용하여 금속 이온의 분리에 관한 연구를 하였고, 거대고리 화합물의 수지와 금속 이온의 흡착력은 수지 공동 환경에 대한 금속 이온 직경 개념의 특성에 따른다고 하였다.

스타이렌은 제4류 위험물 중 제2석유류에 속하며 무색의 독성이 있는 벤젠 유도체로서 독특한 냄새를 가진 액체이고, 알콜, 에테르, 이황화탄소 등에 녹으며 물에는 불용성이고, 중합(가열, 빛, 과산화물) 반응으로 무색의 고체 상태를 형성하는 물질[12]이다.

한편, 원자력발전에 적합한 핵연료의 제조와 품질 관리를 위하여 이산화 우라늄에 함유되어 있는 미량불순물의 분석이 매우 중요한 것으로 인식되고 있으며 특히 중성자 흡수단면적이 큰 란탄족 원소들은 우라늄과 같이 존재하므로 자원회수의 의미에서 미량 우라늄의 분리, 농축은 핵연료 및 핵재료 물질의 분리에 있어서 필수적인 연구 분야이다.

따라서 본 연구에서는 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리할 수 있는 스타이렌 위험물을 함유한 스타이렌-DVB 공중합체를 합성하여 클로로메틸화 시키고 여기에 OenNdien-H₄ 거대고리 리간드를 화학 결합시켜 새로운 이온교환 수지를 합성한 다음 UO₂²⁺, K⁺ 및 Nd³⁺ 이온들의 흡착 특성을 알아보려고 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

Salicylaldehyde, 1,2-dibromoethane, 2,2-diethyltri-amine, ClCH₂OCH₃, uranium (VI) nitrate, neodymium (III) nitrate 등은 Aldrich사 제품을 sodium borohydride, borax, anhydrous Na₂SO₄ 등은 Wako 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, styrene과 divinyl benzene (55%)은 동경 화성 공업의 시약이며, potassium nitrate, benzoyl peroxide 등 합성에 사용한 기타의 시약은 일반 시약을 그대로 사용하였다.

녹는점은 Yamato melting point apparatus model MP로, 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu사 IDP-440A로, 원소 분석은 Carlo-Erba사(Italy)의 Model 1108을 사용하였고, pH 측정은 Tokyo electric 회사의 potentiometer 625의 칼로멜 유리 조합전극을 사용하였으며, 전자 현미경 사진은 Hitachi S-4800을 사용하였고, 비표면적(BET)은 미래 SI사(Korea)의 Nanoporosity-XQ를 사용하였으며, 염소 이온 양은 orion사(Japan)의 염소 선택성 전극을 사용하였다. 그리고 우라늄, 칼륨 및 네오듐 이온들은 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) (Aglient사, U.S.A) Lab-test 710을 사용하여 각각 측정하였다.

2.2. OenNdien-스타이렌-DVD 수지 합성

2.2.1. OenNdien-H₄ [3,4,9,10-dibenzo-1,12,15-triaza-5,8-diazacycloheptadecane (C₂₀H₂₅N₃O₂)] 합성

살리실알데하이드 0.4 mol을 40 mL 메탄올에 용해시키고 수산화나트륨 0.4 mol을 80 mL의 증류수에 용해시킨 수용액에 가한 다음 질소기체 속에서 40 °C로 가열 반응시키고 이 용액에 1,2-디브로모에탄 0.2 mol을 60 mL 메탄올에 녹인 용액을 서서히 가하고, 질소기체를 통과시키면서 79 °C에서 44 h 동안 환류시킨 다음 용액을 냉각시켜 침전된 생성물을 여과하고 클로로포름으로 녹인 다음 에틸에테르로 재결정시켜 Oen을 얻었다.

Oen 0.04 mol을 메탄올에 녹인 용액과 2,2-디에틸트리아민 0.04 mol을 80 mL의 메탄올에 녹인 용액을 혼합하고 78 °C에서 3 h 이상 환류한 다음 냉각시켜 백색 고체의 침전물을 여과하고 클로로포름/에테르로 재결정시켜 OenNdien (산소에 에틸렌 1개, 질소에 에틸렌 2개 결합)을 얻었다.

OenNdien 0.04 mol을 메탄올 60 mL에 용해시키고 여기 2,2-디에틸

트리아민 0.04 mol을 80 mL의 메탄올에 녹인 용액을 혼합하고 78 °C에서 3 h 이상 환류한 다음 보락스(Na₂B₄O₇ · 10H₂O) 0.08 mol을 넣고 1 h 이상 환류시킨 후 NaBH₄ 0.1 mol을 가하고 2 h 환류하였다. 환류시킨 용액을 단순 증류시켜 반 정도 남게 한 다음, 상온으로 냉각시켜 80 mL의 증류수를 첨가하고 24 h 이상 0 °C로 방치한 후 침전물을 여과 회수하여 다시 클로로포름/에테르로 재결정시켜 백색의 OenNdien-H₄를 얻었다.

2.2.2. 스타이렌-DVB 공중합체 합성

스타이렌-DVB 공중합체를 합성하기 위한 장치로는 환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000 mL의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 교반기를 사용하였다.

이와 같은 장치에 100 mL의 증류수를 가하고 수지의 가교도에 따라 1% (DVB의 함량)의 경우는 스타이렌 99 mL/DVB 1.82 mL, 2% 경우는 스타이렌 98 mL/DVB 3.64 mL, 5% 경우는 스타이렌 95 mL/DVB 9.10 mL을 가하고, 15% 경우는 스타이렌 85 mL/DVB 27.3 mL을 가하였으며, 개시제로 1 g의 벤조일퍼옥사이드, 안정제로 20 g의 염화나트륨, 0.5 g의 젤라틴 및 1.5 g 아라비아 고무를 가한 후 1500 rpm으로 교반하면서 85 °C에서 6 h 반응시켜 냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 100 mL의 메탄올을 가하여 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 세척 후 증류수로 여러 번 세척하고 다시 메탄올로 세척하였다. 가교도가 15%인 경우는 다공성 수지로서 다공성을 갖추게 하기 위해서 14.5 mL의 헵탄과 58 mL의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

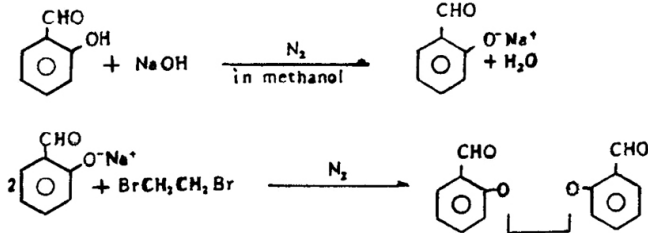
이와 같이 합성한 스타이렌-DVB 공중합체를 110 °C에서 24 h 동안 건조시킨 다음 11.4 g을 취하여 250 mL의 플라스크에 넣고 100 mL의 클로로에테르를 가하여 실온에서 3 h 동안 팽윤시킨 다음 50 mL의 클로로에테르에 4 g의 염화아연을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 기울여서 버리고 100 mL의 다이옥산-증류수(70 : 30)에 가하여 30 min 교반하면서 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 여러 번 세척 한 다음 증류수와 메탄올로 세척하고 건조기에서 50 °C로 2일간 건조시켰다.

2.2.3. 공중합체의 관능화 반응

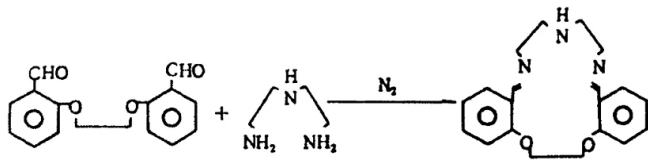
2.2.2.에서 클로로메틸화시킨 1%, 2%, 5% 그리고 15%의 가교도를 가진 스타이렌-DVB 공중합체 17 g씩에 100 mL의 벤젠을 각각 넣고 끓는 온도에서 2 h 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 기울여 따라 버렸다. 여기에 100 mL의 톨루엔과 1.5 g의 요드화칼륨 그리고 OenNdien-H₄ 6.8 g을 가하고 질소 분위기에서 55 °C로 20 h 각각 교반 환류하여 실온에서 냉각 후 여과하고 2 M 염산, 증류수, 1 M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하여 공기 중에서 건조시켜 얻은 1%, 2%, 5% 그리고 15%의 가교도를 가진 OenNdien-스타이렌-DVB 수지는 300~400 mesh였다.

2.3. 분석

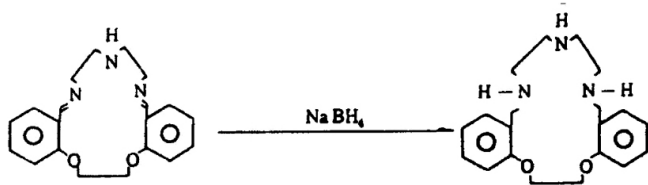
수지의 합성과정에서 가교도 결합에 따른 염소의 함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소의 함량을 측정하고, 수지들의 합성은 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 최종 합성수지인 1%, 2%, 5%, 15%의 가교도를 가진 수지들은 원소 분석기로 C, H, N, O 원소들의 함량을 분석하였다. 또한 pH, 시간, 가교도의 크기에 따른 금속 이온의 흡착 특성을 조사하기 위하여 3.0 mM의 UO₂(NO₃)₂과 KNO₃ 및 Nd(NO₃)₃ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산



Scheme 1. Reaction progress of Oen.



Scheme 2. Reaction progress of OenNdien.



Scheme 3. Reaction progress of OenNdien-H₄.

또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1%가교도의 수지 2.0 g씩을 가한 후 실온에서 2 h 동안 저은 후 이것을 여과한 다음 여액에 남아 있는 우라늄, 칼륨 및 네오듐 이온을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. OenNdien-스타이렌-DVB 수지의 특성

OenNdien-H₄는 Schemes 1~3과 같은 반응 과정에 따라 거대고리 리간드를 합성하였으며, 녹는점은 148 °C이었고 합성비율은 46.8%이었다. 생성된 OenNdien-H₄를 원소 분석한 결과는 C : 70.4%, H : 8.02%, N : 12.3%로 이론값(C : 70.4%, H : 7.9%, N : 12.3%)과 잘 일치하였다. 그리고 생성물의 확인을 위해 KBr 원판법으로 얻은 OenNdien-H₄의 IR-스펙트럼을 Figure 1에 나타내었는데, 3400 cm⁻¹에서 N-H의 피크와 3050~3150 cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2850~2980 cm⁻¹에서 지방족 C-H, 그리고 1050~1150 cm⁻¹에서 C-O-C와 C-N-C의 피크를 각각 볼 수 있다.

거대고리 화합물이 작용기 역할을 하는 수지의 합성은 중합반응의 종류에 따라 다음 세 가지로 나눌 수 있다. 즉 거대고리 화합물과 포르말기의 축합, 비닐기를 가진 거대고리 화합물과 DVB의 공중합, 그리고 클로로메틸화된 스타이렌-DVB와 거대고리 화합물의 치환반응에 의해 합성된다.

본 연구에서는 Scheme 4와 같은 반응 과정에 따라 수지를 제조하였다[13].

스타이렌-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온교환 수지의 합성에 많이 사용하는 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 하는 수용액에서 서스펜션중합에 의해 합성하였다[14]. 다공성 공중합체의 합성에서는 세척과정에서 헵탄과 톨루엔이 빠져 나옴으로써 중합체 내의 공동이 일

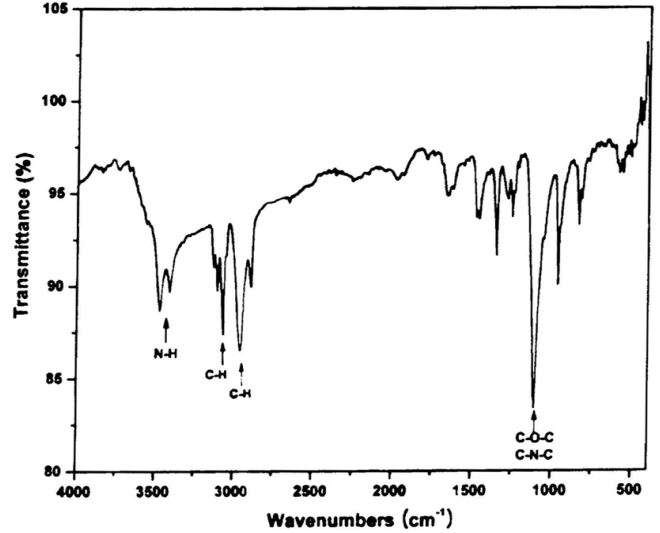
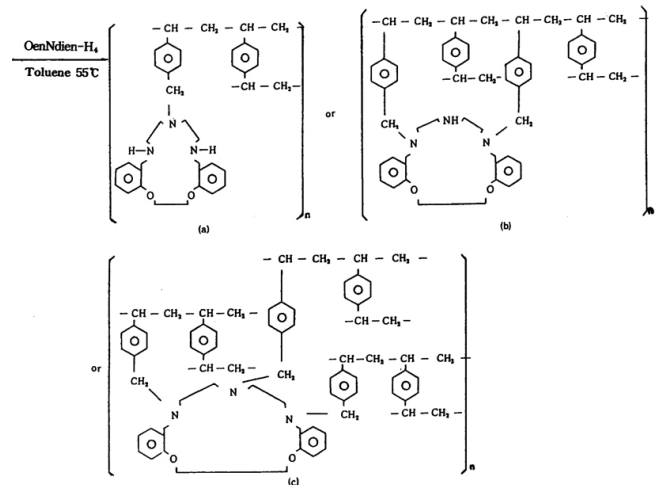
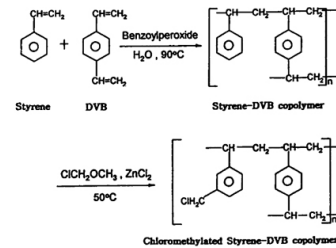


Figure 1. IR-spectrum of OenNdien-H₄.



Scheme 4. Reaction progress of OenNdien-styrene-DVB resin.

그러지지 않도록 하기 위해서 가교도인 DVB를 충분히 가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 가교도가 클수록 공중합체 입자는 구형을 잘 이룬다.

Figure 2는 KBr 원판법으로 얻은 가교도 1%의 공중합체를 대표적으로 나타낸 IR-스펙트럼으로 3000~3100 cm⁻¹의 방향족 C-H, 1480~1520 cm⁻¹의 벤젠고리 C=C 이중결합 등이 나타나고, 1700~2000 cm⁻¹에서 mono-치환체의 특성을 나타내는 4개의 흡수피크를 볼 수 있으며, 700 cm⁻¹에서 C-Cl 진동에 관련되는 강한 흡수피크를 확인 할 수 있다. 여기에 나타내지 않은 2%, 5%, 15%의 공중합체도 모두 같

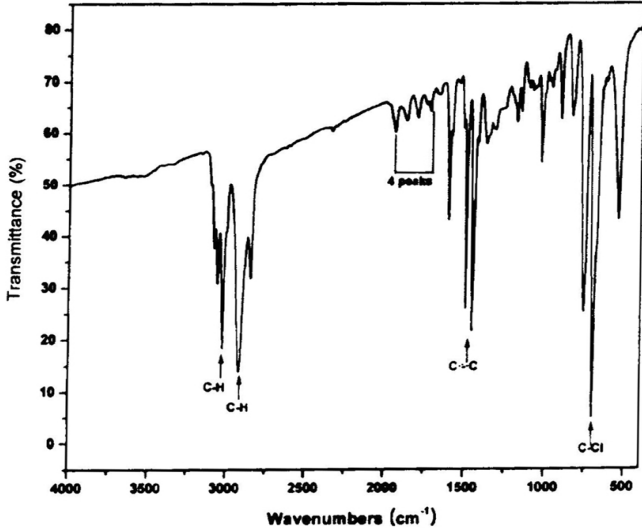


Figure 2. IR-spectrum of 1% crosslinked chloromethylated styrene-DVB copolymer.

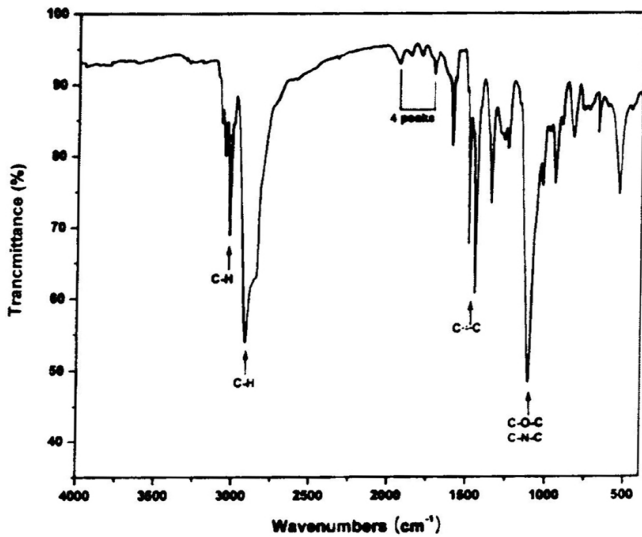


Figure 3. IR-spectrum of 1% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin.

은 특성을 나타내었다.

Figure 3은 KBr 원판법으로 얻은 1% 가교도를 가진 OenNdien-스타이렌-DVB 수지의 IR-스펙트럼을 대표로 나타내었다. 여기에 나타난 바와 같이 클로로메틸화된 스타이렌-DVB 공중합체에 OenNdien-H₄ 거대고리 리간드를 결합시키면 700 cm⁻¹ 부근에서 C-Cl의 흡수 피크와 3400 cm⁻¹의 N-H 피크가 보이지 않는 것으로 보아 OenNdien이 치환되었으며, OenNdien의 도입으로 1050~1150 cm⁻¹의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 피크가 나타났다. 그리고 여기에 나타내지 않은 2%, 5%, 15%의 수지들도 모두 같은 특성을 나타내었다.

한편, 대표적으로 1% 공중합체와 1% 수지에 대한 전자 현미경 사진을 Figures 4와 5에 실었는데 Figure 4의 사진은 구형을 이루고 있으나 Figure 5의 사진은 찌그러진 형태인데 이는 거대고리 리간드의 수소가 스타이렌 분자의 염소원자와 치환반응을 일으키면서 입자모양이 찌그러짐을 알 수 있다. 그리고 클로로메틸화 과정에서 클로로에테르

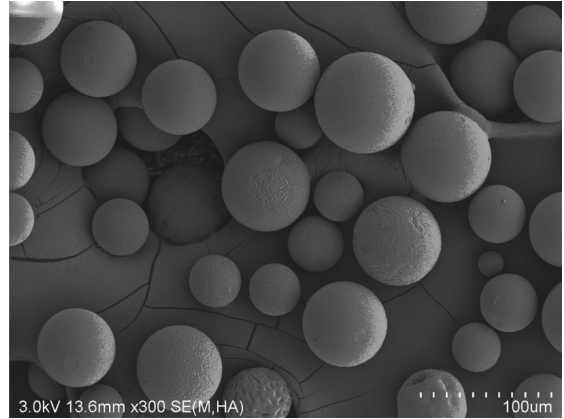


Figure 4. SEM photograph of 1% crosslinked chloromethylated styrene-DVB copolymer.

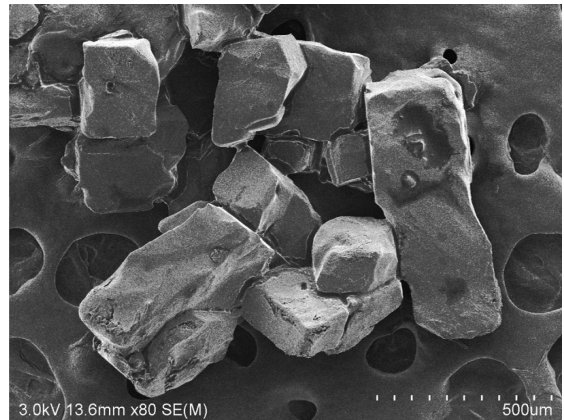


Figure 5. SEM photograph of 1% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin.

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

Degree of crosslinking (%)	Percent of chlorine
1	12.35
2	11.86
5	10.21
15	10.02

는 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 공중합체는 클로로에테르에 의해 크게 팽윤되며, 클로로메틸화된 1%와 2%의 공중합체는 연한 황색을 띤 백색이지만 5%와 15%의 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

또한, 열 가수분해시켜 생성되는 염산을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 이용하여 측정된 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 가교도가 낮은 수록 염소함량이 증가함을 알 수 있다.

Table 2에서 가교도가 증가함에 따라 질소함량이 감소되는 실험결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 염소함량의 감소를 초래하고 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳐서 질소함량의 감소를 가져왔음을 알 수 있다.

그리고 흡착 특성 요소 중의 하나인 다공도를 알아보기 위해 비표

Table 2. Composition of Resin of OenNdien-H₄ Type with Various Crosslinked

Degree of crosslinking (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
1	73.05	7.74	8.97	10.24
2	73.36	7.85	8.54	10.25
5	74.03	8.02	7.68	10.27
15	74.36	8.10	6.85	10.69

Table 3. Surface Area Characteristic of OenNdien-Styrene-DVB Resin with Various Crosslinked

Degree of crosslinking (%)	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
1	14.61	0.0244
2	12.94	0.0195
5	9.015	0.0137
15	6.925	0.0070

면적을 분석하여 Table 3에 나타내었는데, 본 연구에서 합성한 1%, 2%, 5% 및 15%의 가교도를 가진 OenNdien-스타이렌-DVB 수지를 150 °C에서 30 min 감압 건조시킨 후 비표면적 측정기를 사용하여 -196 °C에서 질소가스 흡착법으로 BET 표면적을 측정된 결과, 가교도가 증가할수록 비표면적은 감소되는 경향을 보였는데 이는 Howdle 등[15]의 연구에서도 보고되었으며 기공 부피도 감소하는 경향을 나타냈다.

3.2. 금속이온의 흡착 특성

3.2.1. pH의 영향

수지에 대한 금속 이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 3.0 mM의 우라늄, 칼륨 및 네오듐 이온을 메탄올용액에서 2 h 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 수지의 pH 변화에 따른 흡착 특성을 조사한 결과는 Figure 6과 같다. 수지를 이용한 우라늄 이온의 흡착률은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3 이상에서 급격히 증가되고, 칼륨과 네오듐 이온의 흡착률은 서서히 증가됨을 나타내었다. 그리고 pH 6에서 최고의 흡착률을 나타내었으며 pH 7에서 흡착률은 서서히 감소하였다. 이는 수지가 염기성 아민이므로 강산성(pH < 2) 용액에서는 수지의 질소 원자가 양성자화되어 금속 양이온의 흡착을 방해하고, 약산성(pH > 3) 용액으로 갈수록 금속 이온들은 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착률을 나타낸 것이다. 반면, 칼륨과 네오듐 이온은 높은 pH 영역(산성)에서도 흡착률이 낮음을 나타내고 있는데, 이는 칼륨과 네오듐 이온이 강하게 수화되어 있어 합성한 수지와 이들 금속이 착물을 형성하기 위해서는 이 수화에너지[16]를 극복해야 되므로 착물 형성이 쉽지 않을 것이다. 수지가 약염기성이기 때문에 본 연구에서도 이점을 고려하여 산성 용액에서만 실험을 수행하였으며, 수지는 중합되어 고분자화 됨으로써 그물구조를 이루기 때문에 금속 이온의 포집 능력이 향상되는 것으로 생각된다. 그리고 Figure 8에서 1%의 가교도를 가진 수지의 흡착력이 가장 커서 모든 실험은 1%의 가교도를 가진 수지만을 이용하였다.

3.2.2. 평형 도달 시간의 영향

수지로서 갖추어야 할 조건 중의 하나는 흡착평형에 빨리 도달해야

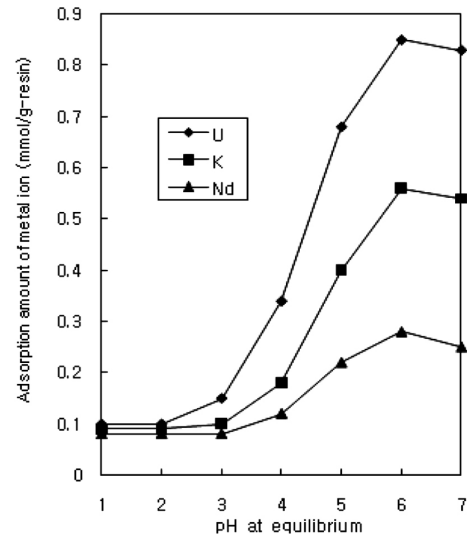


Figure 6. Amount of (a) UO₂²⁺, (b) K⁺, (c) Nd³⁺ adsorbed on 1% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin with various pH in methanol solution (concentration : 3.0 mM, time : 2 h).

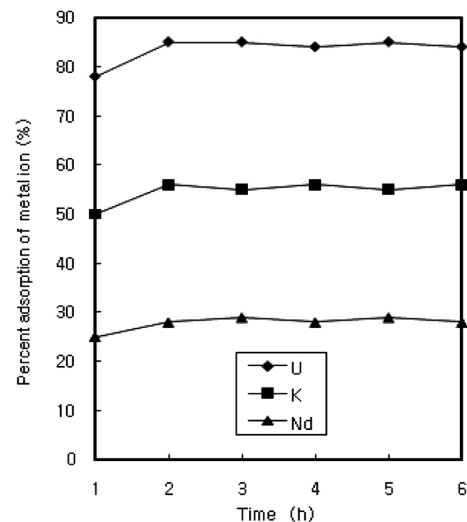


Figure 7. Adsorption rate of (a) UO₂²⁺, (b) K⁺, (c) Nd³⁺ on 1% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin with various time in methanol solution (concentration : 3.0 mM, pH : 6.0).

하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 메탄올용액 pH 6.0에서 1% 가교도를 가진 수지에 3.0 mM의 우라늄, 칼륨 및 네오듐 이온들의 흡착평형 시간에 대하여 조사한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 수지와 착물을 잘 형성하는 우라늄 이온은 흡착률이 85%로 크며, 칼륨과 네오듐 이온은 56%와 28% 정도로 수지와 착물을 잘 형성하지 못함을 보여준다. 그리고 수지에 대한 각 금속 이온의 흡착률은 우라늄 > 칼륨 > 네오듐 이온의 순서인데, 이는 수지 공동과 금속 이온의 크기비가 0.70~0.90 정도면 정전기적 상호작용이 매우 커 안정한 착물을 형성한다는 이론[17]에 의하여 수지 공동(2.85 Å)에 대한 우라늄(2.38 Å), 칼륨(3.02 Å), 네오듐(2.49 Å) 이온의 크기 비를 살펴보면 0.84 (우라늄), 1.06 (칼륨), 0.87 (네오듐)로 모두 착물을 잘 형성할 것 같지만, 네오듐 이온은 수화 에너지의 영향으로, 칼륨은 동공의 크기가 수지보다 더 커서 수지 속으로 칼륨 금속 이온이 들어가기 쉽지가 않다

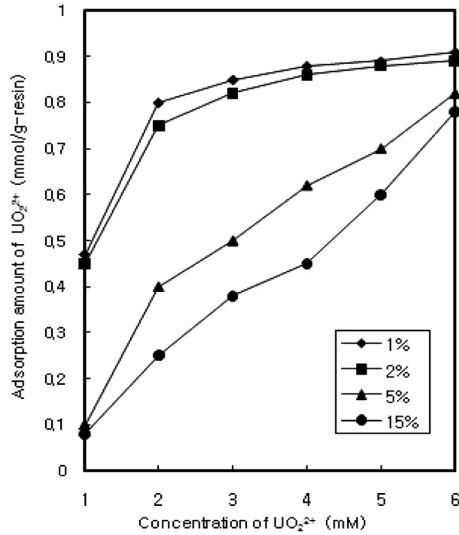


Figure 8. Adsorption rate of UO_2^{2+} on (a) 1% crosslinked, (b) 2% crosslinked, (c) 5% crosslinked, and (d) 15% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin in methanol solution (time : 2 h, pH : 6.0).

우라늄 이온보다 낮은 흡착률을 보인다. 그리고 이러한 금속 이온들은 각 흡착률에 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 OenNdien-스타이렌-DVB 수지와 금속 착물의 경우는 이온-직경-공동 반경 개념 뿐 아니라 금속 이온과 수지간의 공유결합성 그리고 수화 에너지 등이 복합적으로 작용됨을 알 수 있다.

3.2.3. 수지 가교도의 영향

Figure 8은 1%, 2%, 5% 그리고 15%의 가교도를 가진 수지를 이용하여 대표적으로 우라늄 금속 이온의 농도를 1.0~6.0 mM 범위로 변화시키면서 메탄올용액에서 흡착량을 살펴보았다.

Figure 8에서 보는 바와 같이 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 1.0 mM에서 0.45 mmol/g 이상을 흡착하나 5%와 15%의 가교도를 가진 수지는 0.10 mmol/g 밖에 흡착하지 못하고, 1%, 2% > 5%, 15%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%와 2%는 5%와 15%에 비하여 수지 속으로 금속 이온의 확산 속도가 크기 때문이다. 그러나 금속 이온의 농도가 높은(6.0 mM) 범위에서는 5%, 15%가 1%, 2%의 수지와 거의 같은 정도로 흡착된다.

Figure 8의 흡착 곡선에서 관측된 최대 흡착량을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 2%, 5% 및 10% 수지에 대한 우라늄 이온의 겉보기 용량은 각각 0.91, 0.89, 0.82 및 0.78 mmol/g이었다.

4. 결 론

우라늄과 전이금속 이온들을 선택적으로 분리 회수할 목적으로 OenNdien-스타이렌-DVB 이온교환 수지를 합성한 다음 여러 가지 조

건에 따른 흡착 실험을 한 결과는 다음과 같다.

수지의 가교도에 따른 밀도 차이로 다공도가 달라져 염소의 함량이 변화되면서 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량도 달라졌다. pH 2 이하(강산성)에서는 수지의 질소원자가 양성자화 되어 금속 이온의 흡착을 방해하나, pH 3 이상(약산성 쪽)으로 갈수록 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착률을 나타냈다. 금속 이온의 흡착률은 수지 공동에 대한 금속 이온 비, 금속 이온과 수지간의 공유결합성 그리고 수화 에너지 등에 영향을 받으며, 수지와 금속 이온의 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되어 2 h 정도만 지나도 흡착 평형에 도달하였다. 낮은 가교도를 가진 수지는 높은 가교도를 가진 수지에 비하여 DVB 함량이 적어 가교 밀도가 낮고 다공도가 높아져 묽은 용액에서도 수지 속으로 우라늄 이온의 확산 속도가 커서 우라늄 이온을 잘 흡착하였다.

이와 같은 결과로부터 스타이렌 위험물을 함유한 이온교환 수지를 이용하여 원자력 발전의 연료로 사용되는 우라늄 이온과 전이 금속을 선택적으로 분리 할 수 있고, 고체 membrane 수지를 제조하면 반복하여 사용할 수 있는 장점도 가지고 있어서 환경오염의 주범인 중금속 흡착제로도 사용될 수 있으리라 사료된다.

참 고 문 헌

1. K. W. Chi, Y. S. Ahn, K. T. Shim, H. Huh, and J. S. Ahn, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 688 (2002).
2. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
3. L. F. Lindoy, P. G. Grimslery, H. C. Lip, R. J. Smith, and J. T. Baker, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095 (1977).
4. L. F. Lindoy, K. R. Adam, D. S. Bladwine, A. Bashall, M. McPartlin, and H. R. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 237 (1994).
5. M. A. Ahearn, J. Kim, A. J. Leong, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, and O. A. Matthews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3591 (1976).
6. K. S. Huh and S. G. Sin, *Appl. Chem. Eng.*, **9**, 680 (1998).
7. K. H. Park, Y. D. Kwon, Y. J. Chung, and E. K. Jang, *Appl. Chem. Eng.*, **15**, 106 (2004).
8. H. D. Jeong, D. S. Kim, and K. I. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **16**, 123 (2005).
9. G. Bombieri and G. Depaoli, *Inorg. Chem. Acta.*, **18**, 123 (1976).
10. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **63**, 1844 (1991).
11. E. Blasius and K. P. Janzen, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 2115 (1982).
12. C. W. Park, Industry an engineer of hazardous materials, Namyang Munhwa, Seoul, 3-92 (2007).
13. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Poly. Sci.*, **29**, 2045 (1984).
14. J. T. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **20**, 165 (2009).
15. S. M. Howdle, K. Jerabek, V. Leocorbo, P. C. Marr, and D. C. Sherrington, *Polymer*, **41**, 7272 (2000).
16. R. C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, 70th, D52, CRC Press, New York (1989).
17. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 386 (1970).