

합성수지를 이용한 U(VI), Ni(II), Nd(III) 금속이온들의 흡착에 관한 연구

박성규 · 김준태 · 노기환*

조선대학교 자연과학대 화학과 · *광주 보건대 환경위생과

A Study on the Adsorption of U(VI), Ni(II), Nd(III) Metal Ions Using Synthetic Resin

Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Chosun University, Kwangju, Korea

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

요 약

클로로메틸화된 스티렌, 1,4-디비닐벤젠과 동공의 크기를 달리한 여러 가지 거대고리 화합물을 개시제로 하여 공중합법에 의하여 1%, 2%, 10% 및 20%의 가교도를 가진 새로운 이온 교환수지를 합성하였다. 그리고 이들 수지에 대한 우라늄(VI), 니켈(II) 및 네오듐(III) 금속에 대한 흡착특성을 검토하였다. 이 수지들은 강산, 강염기 및 열에 대해서 안정하였으며, pH 4.0 이상에서는 UO_2^{2+} 이온에 대한 걸보기용량이 가장 크게 나타났고, 합성수지들은 네오듐(III) 금속이온에 대하여 선택성을 보였다.

Abstract

Several new ion exchange resins have been synthesized from chloromethyl styrene-1,4-divinylbenzene with 1%, 2%, 10% and 20%-crosslink and macrocyclic ligands of cryptand type by interpolymerization method. The adsorption characteristics and the pH, time, solvents and concentration dependence of the adsorption of metal ions by this resin were studied. The correlation between the separation characteristics of uranium and transition metal on the resins and the stability constants of complexes with macrocyclic ligands have been examined. The resins were very stable in both acidic and basic media and have good resistance to heat. The UO_2^{2+} was not adsorbed on the resins below pH 3.0, but the power of adsorption of UO_2^{2+} increased rapidly above pH 4.0. The optimum equilibrium time for adsorption of metallic ions was two hours and adsorptive power decreased in proportion to crosslink size of the resins and order of dielectric constants of solvents used and the selective sequence for metal cations was in the order of UO_2^{2+} , Ni^{2+} and Nd^{3+} .

I. 서 론

지금까지 보고된 바에 의하면 우라늄을 분리 회수하는 방법으로는 용매 추출법, 이온 교환 크로마토그래피법¹⁾ 등이 있는 데 이온교환 크로마토그래피법을 제외한 나머지 방법들은 간단하고 신속하며 대규모의 생산이 가능한 장점을 갖고 있으나 방법에 따라 회수된 우라늄의 순도가 낮거나 사용하는 용매 및 시약의 손실이 비교적 큰 단점²⁾을 지니고 있다. 이온교환 크로마토그래피법은 다른 방법에 비해 비교적 시간을 많이 요구하는 단점이 있지만 선택성이 있으며 용액뿐만 아니라 반죽 상태의 시료도 정량적인 분리가 가능한 장점이 있다. 또한 화학 약품의 소비가 비교적 적고 수지를 계속 재생하여 쓸 수 있기 때문에 경제성이 있는 유용한 방법으로 알려져 있다.

거대고리 화합물을 이용한 분리 연구는³⁻⁵⁾ 용매 추출계의 평형 연구에서부터 시작되었는데 이는 거대고리 화합물이 양이온 선택성 착물을 형성할 뿐 아니라 형성된 착물이 여러 가지 유기용액에 잘 녹는다는 특성을 이용한 것이다.

King등⁶⁾은 crown 화합물을 이용하여 희토류 원소의 상호분리에 대해 연구한 바 있으며, Igawa⁷⁾ 등은 polyamide crown ether를 입힌 silica gel을 고정상으로 하여 여러 가지 음이온을 분리하였다. Blausius⁸⁻⁹⁾ 등은 여러 가지 거대고리 화합물과 HCHO를 축합하거나 divinyl benzene과 vinyl기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합하여 수지를 합성하였다. 이들¹⁰⁾은 역시 styrene-1,4-divinyl benzene(이하 styrene-DVB로 약칭함)의 공중합체에 cryptand를 치환반응에 의해 도입시켜서 수지를 제조하였다. 그들은 이들 수지를 이용하여 알칼리 및 알칼리토족의 원소 분리, 동위 원소의 분리, 할로젠산 음이온의 분리, 유기물의 분리 등 광범위한 분리 연구를 수행한 바 있다.¹¹⁻¹²⁾

거대고리 착물에 대해서도 상당한 연구가 진행되었다. 그러나 불 아닌 유기용매 중에서도 희토류 원소¹³⁾ 또는 우라늄¹⁴⁻¹⁶⁾의 고체착물 합성에 관한 연구가 한정되어 있어 거대고리 화합물을 포함한 공중합체수지에 의하여 이들 착물들을 분리 회수하는 연구들은 매우 드물다. 따라서 본 연구에서는

미량의 우라늄 금속이온을 선택적으로 분리하고 회수할 목적으로 우라늄과 안정한 착물을 이룰 수 있는 리간드를 여러 가지 문헌의 방법¹⁷⁻¹⁸⁾에 따라 합성하였다. 그리고 styrene-DVB 공중합체를 합성하여 클로로메틸화시킨 다음 거대고리 리간드 OenNen-H₄, OenNtn-H₄, OenNdien-H₄, 및 OdienNtn-H₄등과 반응시켜 새로운 기능성 수지를 합성하여 여러 가지 이온교환수지에 대한 우라늄 금속의 흡착특성과 착물의 안정도 상수 크기와의 상관관계 및 이들 수지의 활용성을 조사하였다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

1.1 시 약

Salicylaldehyde, 1,2-dibromoethane, 1,3-dibromopropane, 1,3-diaminopropane, 2,2'-dichloroethyl ether 등과 수지합성에 사용한 styrene, divinyl benzene, chloromethyl methyl ether, 및 benzoyl peroxide는 Tokyo Kasai 제품을, uranium(VI) nitrate, neodymium(III) nitrate, nickel(II) nitrate, N-phenylaza-15-crown-5는 Aldrich사 제품을, 2-amino-1-bromo-propane, hydrogen bromide는 sigma 제품을 nickel acetate, sodium borohydride, EDTA, borax, NaI, Na₂SO₄ 와 ligand 합성시 용매로 사용한 methanol, ethanol, acetone, ether, chloroform, methylene chloride 등은 동양화학시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

1.2 기 기

녹는점은 Yamato melting point apparatus model MP-21로, 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용하여 Shimadzu IR-440 (5000~300cm⁻¹)과 IR-420 (4000~400cm⁻¹) spectrophotometer로, 원소분석은 Yanako 사의 CHN 원소분석기로, 리간드들의 nmr 스펙트럼은 Bruker FT-NMR(80MHz)로 각각 측정하였다.

그리고 pH측정은 Tokyo electric 회사의 potentiometer 625의 유리조합전극을 사용하였고, Cl⁻

정량은 Orion염소 선택성전극을, 열분석은 Perkin Elemer의 TGA를, 금속이온의 정량은 ICP-AES (Inductively coupled plasand atomic emission spectrometer) Lab-test 710형을 사용하여 측정하였다.

2. 리간드의 합성

Lindoy¹⁷⁾등이 제안한 합성법에 따라 Fig. 1과 같은 거대고리 리간드 OenNen-H₄[3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxa cyclotetradecane (C₁₈H₂₂N₂O₂)], OenNtn-H₄[3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxa cyclopentadecane (C₁₉H₂₄N₂O₂)], OenNdien-H₄[3,4:9,10-dibenzo-1,12,15-triaza-5,8-dioxa cycloheptadecane(C₂₀H₂₅N₃O₂)], 및 OdienNtn-H₄[3,4:12,13-dibenzo-1,15-diaza-5,8,9-trioxacyclooctadecane (C₂₁H₂₈N₂O₃)]등을 각각 합성하였다.

합성된 거대고리 화합물들 (Fig. 1)의 녹는점, 원소분석, IR스펙트럼분석 및 NMR스펙트럼의 분석 결과 문헌값^{17,20-21)}과 잘 일치하였다.

3. 거대고리 리간드 작용기를 갖는 이온교환수지 합성¹⁹⁾

스틸렌-DVB 공중합체를 합성하기 위한 장치로

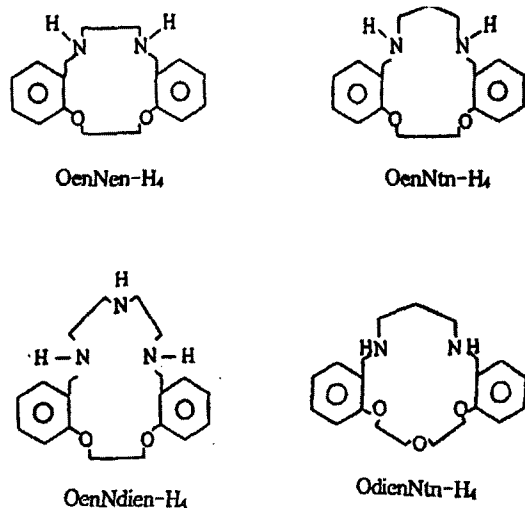


Fig. 1. Structures of synthetic macrocyclic compounds.

는 환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000ml의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 교반기를 사용하였다. 이와 같은 장치에 500ml의 증류수를 가하고 수지의 가교도에 따라 10%의 경우는 스틸렌 90ml/DVB 18ml, 20%경우는 스틸렌 80ml/DVB 36ml을 가하고 개시제로 1g의 benzoyl peroxide, 안정제로 20g의 NaCl, 0.5g의 gelatin 및 1.5g의 아라비아 고무를 가한 후 1500 rpm으로 교반하면서 90℃에서 5시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 버리고 50ml의 메탄올을 가하여 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 씻은 후 증류수로 여러번 씻고 다시 메탄올로 씻었다. 가교도가 10%와 20%는 다공성수지(macroporous resin)로서 다공성을 갖추게 하기 위해서 14.3ml의 헵탄과 57.1ml의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

이와 같이 합성한 스틸렌-DVB공중합체를 110℃에서 4시간동안 건조시킨 다음 10g을 취하여 500ml의 플라스크에 넣고 300ml의 ClCH₂OCH₃을 가하여 실온에서 1시간 동안 팽윤시켰다. 50ml의 Cl-CH₂OCH₃에 4g의 ZnCl₂을 녹여서 플라스크에 가지고, 방치한 후 상등액을 버리고 100ml의 dioxane-water(70:30)에 가하여 30분간 교반하면서 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 여러번 씻은 다음 증류수와 메탄올로 씻고 건조기에서 50℃로 3일간 건조시켰다. 그리고 1%와 2%의 공중합체는 Merrifield's peptide resin 1%, 2% crosslinked (200~400 mesh approx, 1meq Cl/g) Aldrich사 제품의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

이와 같이 클로로메틸화시킨 10%와 20%의 가교도를 가진 스틸렌-DVB공중합체와 1~2%의 Merrifield's peptide resins 2g에 100ml의 벤젠을 각각 넣고 끓는 온도에서 2시간동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 따라 버렸다. 그리고 각 가교도를 가지는 클로로메틸화 DVB-스틸렌 공중합체에 100ml의 톨루엔, 1.5g의 KI 및 각각의 합성 거대고리 리간드 3g씩을 가하고 질소 분위기에서 55℃로 30시간 교반 환류하였다. 실온에서 냉각 후 여과하고 2M염산, 증류수, 1M수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 씻은 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 씻어 공기 중에서 건조시켰다.

4. 금속이온의 흡착특성

4.1 pH변화에 따른 수지의 흡착특성

pH변화에 따라 수지의 흡착특성을 조사하기 위하여 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 과 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 용액을 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절한 다음 1%의 가교도를 가지는 수지 0.1g 씩을 가하여 실온에서 2시간동안 저었다. 이것을 여과한 다음 여액중의 우라늄 이온을 ICP-AES로 정량 분석하였다.

4.2 시간의 변화에 따른 흡착특성

실험 종결시 용액의 산도가 pH 6.0이 되도록 우라늄의 용액산도를 미리 조절하여 0.1g씩의 합성수지를 가하여 자석 컵으로 저으면서 일정 시간마다 여액의 우라늄을 분석하여 수지의 양이온의 흡착 평행도달 시간을 조사하였다.

4.3 가교도에 따른 흡착특성

최적 pH와 흡착시간을 고정시킨 가교도(1%, 2%, 10%, 20%)에 따라 수지의 금속이온 흡착특성을 조사하기 위하여 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 의 우라늄을 사용하여 위와 같은 방법으로 수지의 가교도에 따라 흡착실험을 하였다.

4.4 수지 종류에 따른 흡착특성

금속이온 흡착 특성에 따른 실험의 최적조건에서 수지의 종류에 따른 흡착특성을 알아보기 위하여 OenNtn-H₄, OenNdien-H₄, OenNen-H₄ 및 Odi-enNtn-H₄ 수지 1.0g씩에 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 를 각각 흡착시켜 여과한 다음 여액중의 우라늄의 함량을 각각 분석하였다.

4.5 금속이온의 농도에 따른 흡착특성

1%수지 1.0g씩에 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 및 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를 $0.5 \times 10^{-3} \sim 10.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 로 변화시키면서 흡착시키고 1%수지 1.0g씩에 대하여 U(VI), Nd(III) 및 Ni(II)의 흡착율을 각각 조사하였다.

그리고 용매를 달리할 때 수지에 대한 우라늄(VI) 금속의 흡착효과를 알아보기 위하여 유전상수 크기가 다른 증류수, 아세트니트릴 및 에탄올을 용매로 하여 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 을 일정 농도로 조절한 다음 흡착 조건으로 조절한 1%와 10%수지에 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 의 용액을 각각 흡착시킨 다음 미흡착액중의 우라늄의 함량을 ICP-AES로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. N_mO_n계 거대고리 작용기를 가지는 음이온교환수지 합성

거대고리 화합물이 작용기 역할을 하는 수지의 합성은 중합반응의 종류에 따라 다음 세 가지로 나눌 수 있다. 즉 거대고리 화합물과 HCHO의 축합, vinyl기를 가진 거대고리 화합물과 DVB의 공중합, 그리고 클로로메틸화된 styrene-DVB와 거대고리 화합물의 치환반응에 의해 합성된다. 본 연구는 치환반응에 의하여 수지를 제조하였다.

Styrene-DVB공중합체는 기존의 중합형 이온교환수지의 합성에 많이 사용하는 benzoyl peroxide를 개시제로하는 수용액에서 서스펜션중합에 의해 합성하였다.¹⁹⁻²⁰ 가교도 10%와 20%의 다공성 공중합체의 합성에서는 세척과정에서 헵탄과 톨루엔이 빠져 나옴으로서 중합체내의 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 가교체인 DVB 10%를 충분히 가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 다리결합도가 클수록 공중합체입자는 구형을 잘 이룬다.

클로로메틸화 과정²⁰에서 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 은 클로로메틸화체와 용매의 역할을 한다. 가교도 1% 공중합체는 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응중 겔화되어 구형을 잃게되고 클로로메틸화된 공중합체는 가교도가 낮으면 연한 황색을 띠는 백색이지만 10%와 20% 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

클로로메틸화된 styrene-DVB 및 OenNdien-styrene-DVB resin의 IR-스펙트럼은 Table 1과 같다.

Table 1. IR-spectrum of OenNdien-H₄(A), chloromethylated styrene-DVB resin(B), and OenNdien-styrene-DVB resin(C)

Kinds of resin function groups	Frequency(cm ⁻¹)		
	(A)	(B)	(C)
Aromatic (C-H)	3000~3100	3000~3100	3000~3100
Aliphatic (C-H)	2850~2980	2850~2980	2850~2800
Benzene ring	1480~1520	1480~1520	1480~1520
Mono substitution (4 peaks)	1720	1720~2000	1720~2000
C-Cl		650	-
C-O-C 와 C-N-C	1240		1240
C-N			1080
N-H	3450		-

Table 1에 나타난 바와 같이 클로로메틸화된 styrene-DVB에 OenNdien을 결합시키면 650cm⁻¹ 부근에서 C-Cl의 흡수 피이크가 보이지 않는 것으로 보아 OenNdien이 치환된 것으로 생각되며, 또한 거대고리 리간드의 도입으로 1240cm⁻¹에서 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 새로운 신축 피이크와 1080cm⁻¹에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피이크를 볼 수 있으며, 3450cm⁻¹에서 N-H의 흡수피이크가 나타나지 않은 것으로 보아 OenNdien-styrene-DVB 합성수지가 형성됨을 알 수 있었다.

최종합성수지에 대한 원소분석 결과는 Table 2과 같다. Table 2에서 이론값은 거대고리 리간드를 갖는 수지 형태에서 스티렌-DVB만의 고분자로 가정하고, 최종생성물이 스티렌-DVB 단위 하나에 한 분자의 거대고리 리간드가 결합된 것으로 보고 계산하였다.

Table 2에서 탄소와 수소의 이론값과 실험값은 잘 일치하고 있으나 질소 함량은 큰 차이를 보여 주고 있다. 스티렌 한 분자에 거대고리 한 분자가 도입되는 경우 질소 함량이 이론값과 차이를 보이는 것은 치환과정에서 상당량의 거대 고리 리간드가 두 벤질그룹을 연결하는 가교제 역할을 하면서 거대고리 리간드의 수소기에 도입됨을 알 수 있다. 가교도의 크기에 따라 OenNen-H₄수지를 합성시켜 원소 분석한 결과를 Table 3에 대표적으로 나타내

Table 2. Composition of the resins

Kinds of resin	experimental value(%)			theoretical value (%)		
	C	H	N	C	H	N
OenNen-H ₄	78.6	6.35	5.40	77.0	6.9	4.73
OenNtn-H ₄	78.5	7.12	5.62	78.3	7.2	4.62
OenNdien-H ₄	75.8	7.42	6.02	75.8	7.4	3.92
OdienNtn-H ₄	76.4	7.13	5.94	76.9	7.2	4.11

Table 3. Composition of copolymer resin of OenNen-H₄ type with various crosslinkage

crosslinked (%)	C (%)	H (%)	N (%)
1	78.6	6.35	4.73
2	75.3	6.42	4.68
10	85.4	6.72	2.26
20	86.6	6.81	2.14

었다.

Table 3에서 가교도가 증가함에 따라 질소 함량이 줄어든다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 가교제에 도입된다는 것을 알 수 있다. 다른 거대고리 리간드를 갖는 수지에서도 가교도 증가에 대하여 비슷한 현상을 보여 주고 있다.

2. 흡착 시간과 수지 종류의 영향

합성수지를 5M의 염산, 질산 및 수산화나트륨용액에 12시간 담가 두어도 아무런 변화도 없었으며, 본 연구 과정중 배치법 또는 관분리법에 의하여 연속으로 3개월간 사용하여도 IR-스펙트럼 및 금속이온의 흡착특성은 아무런 변화 없이 처음과 같았다.

특히 열에 대한 합성수지의 안정성을 알아보기 위하여 분석을 하였다. Fig. 2는 1% 가교도를 가지는 OenNdien-styrene-DVB수지의 열분석 곡선이다. Fig. 2의 284~523℃범위에서 무게감량은 60.8%(이론값 58.6%)로 본 실험에서 합성한 수지 중의 작용기(OenNdien)가 열분해하고 523~625℃

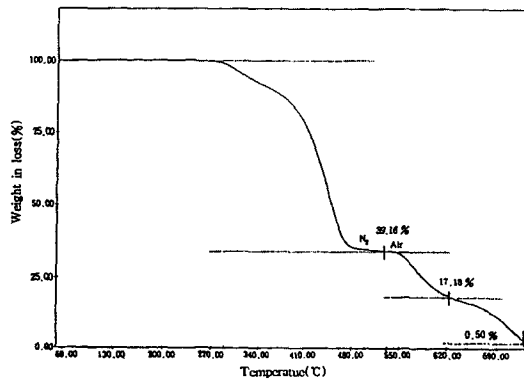


Fig. 2. TGA curve of 1% crosslinked OenN-dien-styrene-DVB resin.

범위에서 무게감량은 21.9%(이론값 21.6%)로 수지 중의 DVB가, 625°C 이후에는 무게감량이 17.3%(이론값 19.5)로 스티렌이 각각 열분해 하였음을 보여 주고 있다. 다른 수지에서도 Fig. 2와 비슷한 현상을 보여주며 모든 수지들은 250°C 이하에서 매우 안정함을 알 수 있다.

3. 금속이온의 흡착특성

3.1 pH 영향

흡착대상 이온으로 UO_2^{2+} , Ni^{2+} 및 Nd^{3+} 이온을 택하여 합성수지의 흡착특성을 조사하였다. 여기에서 합성수지중의 작용기인 거대고리 리간드와 Ni^{2+} 이온은 UO_2^{2+} 이온과 더불어 안정한 착물을 만들고, Nd^{3+} 이온은 착물을 만들지 못하므로^{17,21,22} 다른 양이온을 흡착하기 어려울 것이다. 그러므로 수지에 대한 금속이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH 변화에 따라 UO_2^{2+} 과 Nd^{3+} 이온의 흡착 특성을 조사한 결과는 Fig. 3~4와 같다.

Fig. 3은 여러 pH 조건하에서 OenNen- H_4 , OenNtn- H_4 , OenNdien- H_4 , 및 OdienNtn- H_4 의 작용기를 가지는 합성수지에 대한 UO_2^{2+} 이온의 흡착특성을, Fig. 4는 여러 pH 조건하에서 N-phenylaza-15-crown-5와 OenNdien- H_4 의 수지에 대한 Nd^{3+} 이온의 흡착특성을 각각 조사한 결과이다. Fig. 3에서 pH 3이하에서 모든 합성수지는 UO_2^{2+} 이온을

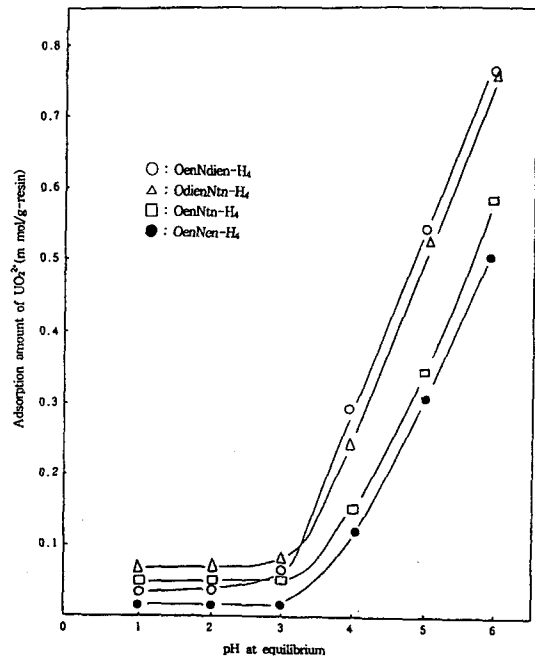


Fig. 3. Amount of UO_2^{2+} absorbed on 1% cross-linked resin at various pH in ethanol solution

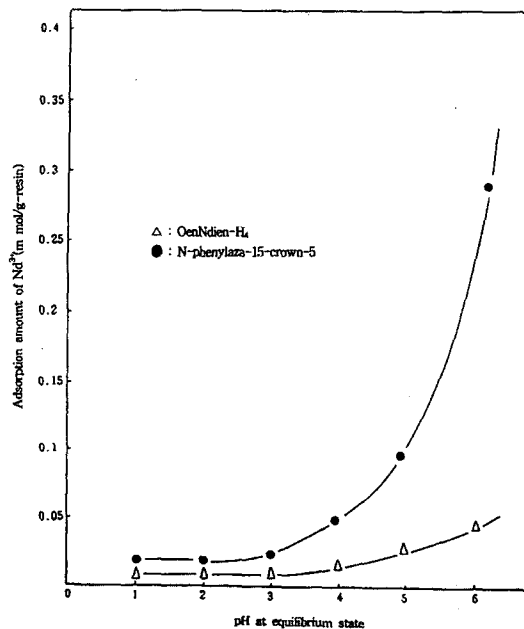


Fig. 4. Amount of Nd^{3+} absorbed on 1% cross-linked resin at various pH in ethanol solution

흡착하지 못하지만 pH 4이상에서는 흡착 능력이 급격히 증가한다.

이들 수지를 이용한 양이온의 흡착은 pH 4이상에서 가능한 것이다. 이 결과로부터 pH 4이상에서 수지중에 포함된 거대고리 리간드들은 UO_2^{2+} 이온과 안정한 착물을 만든다고 볼 수 있다. 이 사실들은 OenNtn-H₄ 거대고리 리간드를 가지고 UO_2^{2+} 이온의 착물 형성에 나타난 pH범위와도 잘 일치한다.²⁰⁻²²⁾

Fig. 4에서 pH 3이하에서는 N-phenylaza-15-crown-5 합성수지는 Nd^{3+} 이온을 흡착하지 못하지만 pH 4이상에서는 안정한 착물을 형성하므로 흡착 능력이 급격히 증가한다. 그러나 OenNdien-H₄ 합성수지는 넓은 pH영역에서도 Nd^{3+} 이온을 흡착하지 못한다. 이 결과는 cryptand계 거대고리 리간드들은 란타늄 금속 이온들과 착물을 형성하지 못한다는 사실²³⁾과 잘 일치함을 보여준다.

3.2 흡착 시간과 수지 종류의 영향

합성수지에 대한 UO_2^{2+} 이온의 흡착 평형 시간을 조사한 결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5는 1%수지의 흡착평형속도를 나타낸 결과로 2시간이 지나면 흡착 평형에 거의 도달하였고,

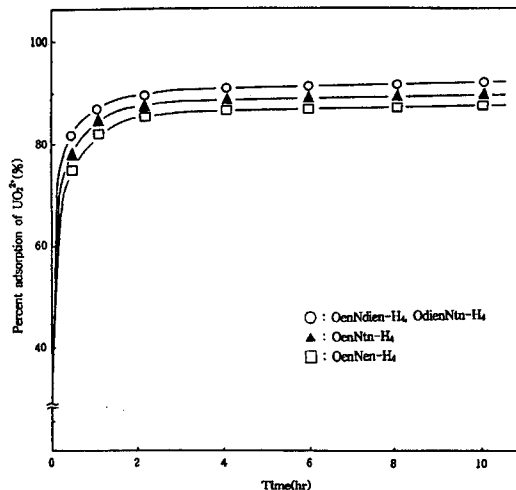


Fig. 5. Adsorption rate of UO_2^{2+} on 1% cross-linked resins in ethanol solution.

모든 수지에서 80%이상의 UO_2^{2+} 이온 흡착율을 보여 주었다. 따라서 이 수지를 크로마토그래프에 이용하는 데 수지의 평형 문제는 큰 지장이 없을 것으로 생각한다.

Fig. 5에서 수지의 종류에 따라 흡착능력은 UO_2^{2+} 이온에 대하여 OenNdien-H₄ > OdienNtn-H₄, OenNtn-H₄ > OenNen-H₄의 순으로 감소한다. 이는 작용기의 동공 크기와 금속이온의 비에 따라 착물의 안정도가 달라지기 때문에²⁴⁾ 수지 종류에 따라 금속이온의 흡착능력이 달라진다고 볼 수 있다.

3.3 수지의 가교도 영향

Fig. 3~5에서 얻어진 UO_2^{2+} 이온에 대한 최적 흡착조건을 실험조건으로 한 다음 수지의 가교도에 따라 흡착특성을 UO_2^{2+} 이온의 농도변화에 대하여 알아보기 위하여 얻은 흡착 곡선은 Fig. 6과

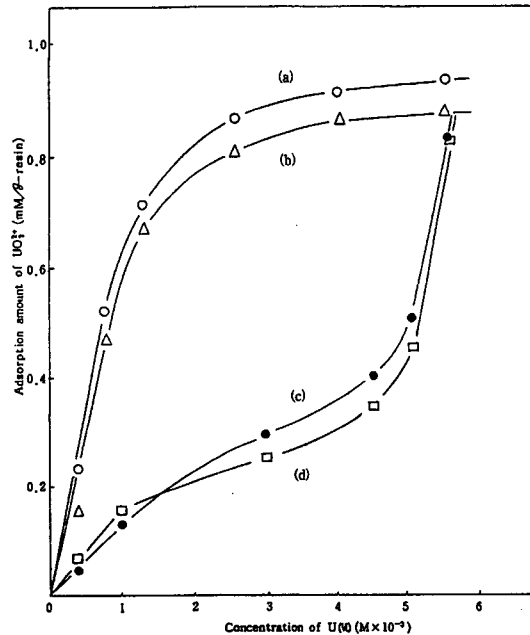


Fig. 6. Adsorption rate of UO_2^{2+} on crosslinked resins in ethanol solution.
 (1) 1% crosslinked (2) 2% crosslinked
 (3) 10% crosslinked (4) 20% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin.

같다.

1~2%수지는 묽은 용액에서도 UO_2^{2+} 이온을 잘 흡착하지만 10%와 20%수지는 묽은 용액에서도 흡착도가 매우 낮고, 진한 용액에서는 1~2%수지에서 가까운 흡착도를 보여준다. UO_2^{2+} 이온의 농도가 $1.0 \times 10^{-3} M$ 에서 급격한 흡착력을 보이는 것은 UO_2^{2+} 이온의 농도에 따라서 수지에 대한 UO_2^{2+} 이온의 확산속도가 수지의 흡착 효과를 증가하기 때문이다. 가교도가 증가할수록 흡착도가 감소한 것은 수지의 다공성이 커지므로 수지 내부에서 이온의 이동이 용이하게 되고 양이온의 결합 능력이 떨어지기 때문으로 볼 수 있다. 관측된 Fig. 6의 흡착 곡선에서 최대 흡착력을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 2%, 10% 및 20% 수지에 대하여 UO_2^{2+} 이온의 겉보기 용량은 각각 0.91, 0.85, 0.82 및 0.80mmole/g이었다. 이들은 Bombieri²⁵⁾의 거대고리 리간드를 가지는 4% 축합 수지의 이론 용량보다 크면서 서²⁶⁾가 합성한 cry-

ptand 2,2의 작용기를 포함한 수지의 관측된 겉보기 용량과 거의 같다.

3.4 용매의 종류에 따른 흡착영향

흡착용액을 만들 때 사용한 용액의 종류에 따라 흡착특성을 알아보기 위하여 유전상수의 크기가 다른 물, 아세토니트릴 및 에탄올 용액중에서 UO_2^{2+} 이온의 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 7~8과 같다.

Fig. 7은 1%, Fig. 8은 10%의 같은 수지를 사용하였다. Fig. 7~8에서 UO_2^{2+} 이온의 흡착물은 수용액, 아세토니트릴 및 에탄올 용액 순서로 증가하였으며, 이는 유전상수가 감소하면 수지내의 작용기인 거대고리 리간드와 결합한 금속 착물의 양이온의 용매간의 상호작용이 증가하여 더욱 안정한 착이온을 만드므로 흡착력이 증가한 것으로 보인다. 그리고 가교도가 큰 10%수지의 경우 UO_2^{2+} 이온 농도가 증가하여도 흡착력이 증가되지 않은 것으로 보아 모든 용액중에서 수지의 팽윤이 1%수지보다 적기 때문에 수지의 작용기에 이온 반경이

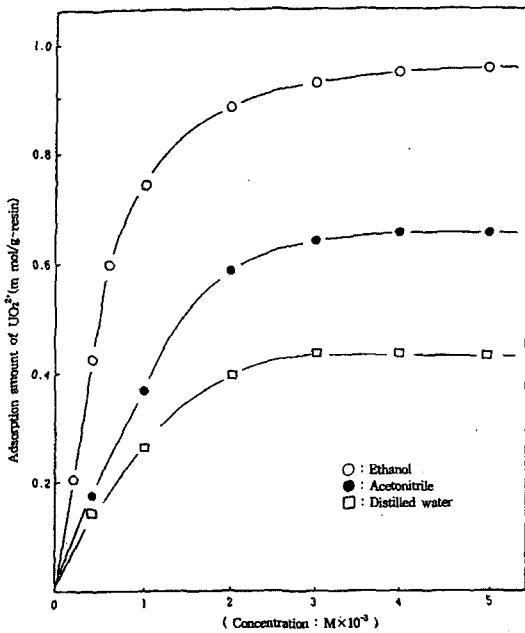


Fig. 7. Adsorption of UO_2^{2+} on 1% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin with concentration of UO_2^{2+} in various solution.

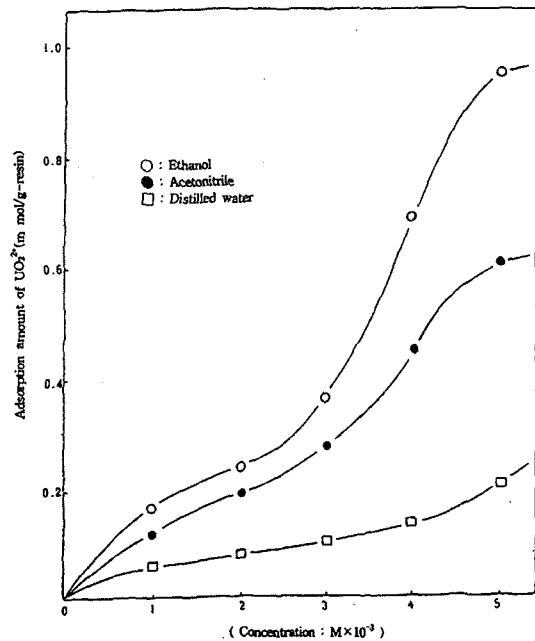


Fig. 8. Adsorption of UO_2^{2+} on 10% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin with concentration of UO_2^{2+} in various solution.

큰 UO_2^{2+} 이온의 침투가 힘든 것으로 생각된다.

광물질에서 Nd^{3+} 이온은 UO_2^{2+} 이온과 함께 존재하고, Ni^{2+} 이온은 UO_2^{2+} 이온과 함께 cryptand계 거대고리 리간드와 비교적 안정한 착물을 형성하므로 Y $UO_2^{2+} - Ni^{2+} - Nd^{3+}$ 이온 혼합용액을 에탄올 용매하에서 1%수지에 흡착시켰다. 그 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9의 흡착곡선은 UO_2^{2+} 이온과 Ni^{2+} 이온 그리고 Nd^{3+} 이온의 두군으로 분리됨을 알 수 있다. 수지중의 cryptand계 거대고리 리간드와 착물을 잘 형성하는 UO_2^{2+} 이온과 Ni^{2+} 이온은 흡착력이 크지만^{18,20,22} 착물을 형성하지 못하는 희토류 양이온은 흡착력이 적음을 보여 준다. 특히 UO_2^{2+} 이온의 흡착력이 Ni^{2+} 이온의 흡착력 보다 약간 크게 나타났다. 이것은 UO_2L^{2+} 의 안정도 상수가 NiL^{2+} 의 안정도 상수보다 크다는 사실과 잘 일치한다. 한편으로 실험수지에 대하여 큰 전자 친화력을 가지는

UO_2^{2+} 이온과 Ni^{2+} 이온의 흡착도는 질산염의 농도증가에 따라 비례하지만 높은 질산염의 농도에서조차도 Nd^{3+} 이온의 흡착은 거의 일어나지 않았다.

이 결과는 이들 UO_2^{2+} 이온이나 Ni^{2+} 이온은 cryptand · M^{n+} 와 nNO_3^- 의 이온쌍²⁴)으로서 수지상에 잘 흡착하지만 Nd^{3+} 이온은 비교적 높은 전자밀도를 갖기 때문에 쉽게 수화현상이 일어나 Nd^{3+} 이온은 cryptand계 거대고리 화합물과 착물을 형성하지 못함을 보여준다. 합성수지에서 UO_2^{2+} 이온이 단독으로 흡착될 때와 혼합이온으로 흡착될 때의 흡착량을 비교하면 후자의 경우가 적었다.

이는 세 종류의 이온이 합성수지와 동시에 작용할 수 있기 때문에 경쟁반응이 일어나서 상호 방해효과를 보였기 때문이라고 볼 수 있다. 이들 평형결과로부터 분포계수(D^{Mm+})와 분리인자 (α_{Mm+}^{Nm+})을 계산^{22,26} 한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 보는 바와 같이 안정도상수 크기^{22,26}) 에 따라 분포계수와 분리인자가 수지종류에 따라 OenNen-H₄, OenNtn-H₄, OdienNtn-H₄ 및 OenNdien-H₄ 순으로 증가하였다.

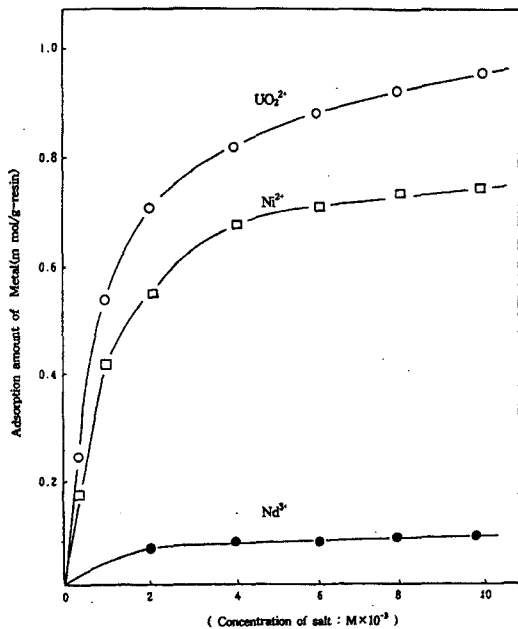


Fig. 9. Adsorption of amount metal cations on 1% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin with concentration of metal cations in ethanol solution.

Table 4. Distribution coefficients, separation factors and stability constants of metal cations for 1% crosslinked resin in ethanol solution

resin	cation	logk	distribution coefficients (ml/g)	separation factors
OenNen-H ₄	UO_2^{2+}	6.50 ± 0.1	85.7	47.8
	Ni^{2+}	6.18 ± 0.1	80.6	45.0
	Nd^{3+}		3.4	2.0
OenNtn-H ₄	UO_2^{2+}	7.40 ± 0.1	94.8	48.9
	Ni^{2+}	7.33 ± 0.1	81.5	44.6
	Nd^{3+}		2.8	1.4
OenNdien-H ₄	UO_2^{2+}	9.8 ± 0.1	107.1	49.8
	Ni^{2+}	7.11 ± 0.1	84.8	41.4
	Nd^{3+}		3.6	2.4
OdienNtn-H ₄	UO_2^{2+}	9.8 ± 0.1	103.8	49.6
	Ni^{2+}	7.39 ± 0.1	79.4	36.2
	Nd^{3+}		3.1	1.7

이 같은 세 종류 금속이온이나 수지종류에 대해서 분포계수가 달라짐은 금속이온의 자체구조상의 안정상과 관련시켜 볼 때 다른 금속이온에 비하여 UO_2^{2+} 이온의 크기가 알맞게 커서 수지내의 거대 고리화합물의 공동에 끼어들어가 다른 금속이온보다 안정한 착물을 형성함으로 UO_2^{2+} 이온의 흡착성이 증가함을 알 수 있다. 그리고 본 실험에서 사용한 cryptand들은 아민계화합물로 각 질소원자에 비공유전자쌍을 가진다. 진한 질산용액 중에서 이 비공유전자쌍들을 쉽게 양성자화가 일어나 이 수지들은 음이온 교환수지로 행동하고 그 수지들은 UO_2^{2+} 의 음이온성 착물을 선택적으로 흡착함을 알 수 있다.

IV. 결 론

이온교환수지법에 의한 우라늄을 선택적으로 분리회수할 목적으로 수지를 합성하여 금속이온들의 흡착특성을 조사하고, 여러가지 조건에 따른 상관관계를 알아본 주요 결과는 다음과 같다.

1. 여러 수지들의 원소 분석 자료에서 탄소와 수소의 이론값과 실험값은 잘 일치하나 질소 함량은 큰 차이를 보이는 것은 styren 한 분자에 거대고리리간드 한 분자가 도입되는 경우 치환반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 두 벤질그룹을 연결하는 다리 결합제 역할을 하기 때문이다.
2. 수지들은 250°C 이상에서 분해되는 고분자 물질이며 5M의 HCl, HNO₃ 및 NaOH 용액에서 3개월 동안 담가두어도 구조적 변화를 일으키지 않고 금속의 흡착성에도 아무런 변화가 없었다.
3. 모든 합성수지는 pH 4 이상에서 흡착능력이 급격히 증가하였으며, 2시간이 지나면 흡착 평형에 완전히 도달한다.
4. 1~2%의 합성수지는 묽은 용액에서도 UO_2^{2+} 이온을 잘 흡착하지만, 10%와 20%의 합성수지는 묽은 용액에서 매우 낮은 흡착도를 보여 주고, 흡착능력은 유전상수크기에 반비례하였다.

감사의 글

본 연구는 1999학년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. M. Haissinsky, "Nuclear chemistry and its Applications" Translated by D. G. Tuck, Addison-wesley publishing Co., New York, U. S. A., 14 (1964)
2. G. H. Morrison and H. Freiser, "Solvent extraction on analytical chemistry," John Wiley and Sons, INC., New York, U. S. A., 1 (1957)
3. M. M. Khater and J. Korisch, *Talanta*, 18, 1001 (1971)
4. R. B. King and P. R. Heckly, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3118 (1974)
5. R. M. Izatt, J. D. Lamb, J. J. christemen and B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8344 (1977)
6. R. B. King and P. R. Heckly, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3118 (1974)
7. M. Igawa, K. Saito, J. Tsukamoto and M. Tanaka, *Anal. Chem.*, 53, 1942 (1981)
8. E. Blasius, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen-Tien and G. Scholten, *Talanta*, 27, 107(1980)
9. E. Blasius, K. P. Janzen, W. Adrian, W. Klein, H. Klotz, H. Luxenburger, E. Mernke, V. B. Nguyen, T. Nguyen-Tien, R. Rausch, J. Stockemer and A. Toussaint, *Talanta*, 27, 127 (1980)
10. E. Blasius and P. G. Maurer, *Makromol. Chem.*, 178, 649 (1977)
11. E. Blasius, K. P. Janzen and W. Neumann, *Mikrochim. Acta*, 279 (1977)
12. E. Blasius, K. P. Janzen, H. Luxenburger, V. B. Nguyen, H. Klotz and J. Stockemer, *J. Chromater.*, 167, 307 (1978)

13. A. Cassol, A. Seinara and G. de Paoli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9, 1163 (1973)
14. R. M. Costes, G. Folcher, P. Plurien and P. Rigny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 13 (1976)
15. J. Klimes, A. Knochel and G. Rudolph, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 13, 45 (1977)
16. R. M. Costes, G. Folcher, N. Keller, P. Plurien and P. Rigny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11, 469(1975)
17. L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.*, 19, 3360 (1980)
18. L. C. Armstrong and L. G. Lindoy, *Inorg. Chem.* 14, 1322 (1975)
19. L. D. Morse, W. T. Grundner and C. Calmon, *U. S. Pat.*, 3, 627,708 (1971)
20. G. D. Jones, *Indust. Eng. Chem.*, 44, 2686 (1952)
21. E. Blausis, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen-Tien and G. Scholten, *Talanta* 27, 107(1980)
22. K. R. Adam, *J. Adam. Chem. Soc.* 105, 4645 (1983)
23. R. B. King and P. R. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3118 (1974)
24. H.k. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4684 (1971)
25. G. Bombieri, G. de Paoli and A. Immizi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 799 (1978)
26. M. Y. Suh, Thesis for Degree of PH. D., Korea Univ., Seoul, Korea 1985