

스티렌-DVB 수지에 의한 U(VI), Mn(II), Gd(III) 이온들의 흡착

강영식 · 김준태
광주보건대학 환경행정과

Adsorption of U(VI), Mn(II), Gd(III) Ions on the Styrene-DVB Resin

Young-Sik Kang · Joon-Tae Kim
Dept. of Environmental Administration, Kwangju Health College

Abstract

The effects of pH, time, dielectric constant of solvent and crosslink on adsorption of metal ions by resin(cryptand 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 $UO_2^{2+} > Mn^{2+} > Gd^{3+}$ ion. The adsorption was in the order of 1%, 2% and 5% crosslink resin and adsorption of resin decreased in proportion to the order of dielectric constant of solvents.

Key words : crosslink, resin, adsorption, dielectric constant.

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, 부존 자원이 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 우리나라를 이용한 원자력산업의 등장이다. 국내에서도 피산의 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 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 원

인을 조사하고있다.

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.

Bombieri⁶⁾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 이동상⁷⁾으로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성이 있는 거대고리 화합물의 유실에 의한 환경오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법을 개발하기 위하여 거대고리 화합물을 작용기로 하는 수지를 합성하여 HPLC의 고정상으로 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다. Blausius^{8,9)}은 여러 가지 거대고리 화합물과 포름알데히드를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며, 또한 스티렌-1, 4-디비닐벤젠(스티렌-DVB)에 cryptand 계를 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 연구분야이다.

따라서 본 연구자들은 전보와 같이 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리, 회수 할 수 있는 1%, 2% 및 5%의 가교도를 가진 스티렌-DVB 수지¹⁰⁾를 합성한 바 있다. 본 연구에서는 이를 흡착제로 이용하여 UO_2^{2+} , Mn^{2+} 및 Gd^{3+} 이온들에 미치는 pH, 시간, 수지의 가교도, 그리고 용매의 유전상수 크기에 따른 흡착율¹¹⁻¹³⁾을 알아보고자 하였다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

수지에 흡착시킬 금속으로 uranium nitrate와 gadolinium nitrate는 Aldrich사의 제품을, manganese chloride, 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+} , Gd^{3+} 및 Mn^{2+} 이온은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710 형과 Coleman spectrophotometer(350~750nm)을 사용하여 정량 하였다.

2. 금속 이온의 흡착

pH 변화에 따른 흡착율을 조사하기 위하여 $3.0 \times 10^{-3}M$ 의 $UO_2(NO_3)_2$ 과 $MnCl_2$ 및 $Gd(NO_3)_3$ 용액을 pH별로 조절하면서 UO_2^{2+} , Gd^{3+} 및 Mn^{2+} 을 ICP-AES로 정량 분석하고, 시간에 따른 변화량을 조사하기 위하여 용액의 pH를 미리 6.0이 되도록 조절한 후 자석 짓게로 저으면서 일정 시간마다 우라늄과 망간 및 가돌륨 이온의 흡착 평형시간을 조사하였으며, 또한 합성수지의 가교도에 따른 흡착율을 보기 위하여 최적의 pH와 흡착시간을 고정시킨 다음 $0.1 \sim 6.0 \times 10^{-3}M$ UO_2^{2+} 과 Mn^{2+} 이온을 사용하여 실험하였다. 끝으로, 용매를 달리할 때 수지에 대한 금속 이온의 흡착율을 알아보기 위하여 유전상수 크기가 다른 증류수, 아세토니트릴, 메탄올을 용매로 하여 $UO_2(NO_3)_2$ 와 $MnCl_2$ 을 일정 농도로 조절하고 합성한 수지에 각각 흡착시킨 다음 우라늄 이온의 함량을 ICP-AES로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. pH에 따른 영향

$3.0 \times 10^{-3}M$ 의 UO_2^{2+} , Mn^{2+} 및 Gd^{3+} 이온을 메탄올 용매에서 2 시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 수지의 pH 변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig 1과 같다. 수지(cryptand

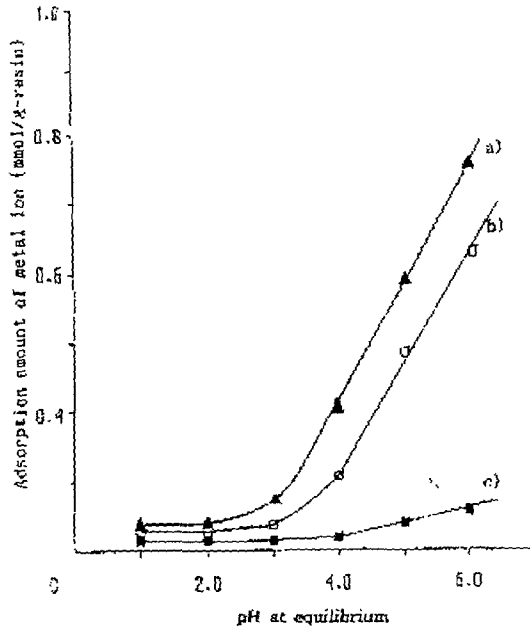


Fig. 1

수지를 이용한 UO_2^{2+} 이온의 흡착능은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3~4 범위에서 UO_2^{2+} 의 안정한 착물 형성이 급격히 증가되며, Mn^{2+} 이온의 흡착능은 pH 3~4 사이에서 서서히 증가하다가 pH 4~5 범위에서 Mn^{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 > 4) 용액으로 갈수록 비양성자화된 수지의 가수분해되어진 부류와 UO_2^{2+} , Mn^{2+} 이온은 안정한 착물¹¹⁾을 형성하여 큰 흡착율을 나타낸다. 반면, Gd^{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 수화에너지를 극복해야 되므로 착물 형성이 쉽지 않을 것이다. 착물을 잘 형성하는 UO_2^{2+} 과 Mn^{2+} 이온의 수화엔탈피¹⁵⁾는 각각 -2990.5kJ/mole, -3184kJ/mole인데 비하여 착물을 잘 형성하지 못하는 Gd^{3+} 이온의 경우는 -4610kJ/mole이다. 그리고 본 연구에서는 cryptand 수지가 염기성이므로 pH 6 이하인 산성 용액에서

만 금속 이온의 흡착 실험을 수행하였다.

2. 시간에 따른 영향

수지로써 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+} , Gd^{3+} 및 Mn^{2+} 이온들의 흡착평형 시간에 대하여 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 수지와 착물을 잘 형성하는 UO_2^{2+} 이온과 Mn^{2+} 이온은 흡착율이 74%와 65%로 크며, Gd^{3+} 이온은 27%정도로 cryptand계 수지와 착물을 잘 형성하지 못함을 보여준다. 그리고 수지에 대한 각 금속 이온의 흡착력은 $UO_2^{2+} > Mn^{2+} > Gd^{3+}$ 이온의 순서인데, 이는 금속 이온의 크기와 수지 공동의 비가 0.7~0.9 정도면 정전기적 상호작용이 매우 커 안정한 착물을 형성¹⁶⁾한다는 이론에 의하여 UO_2^{2+} (2.28Å), Mn^{2+} (2.08Å), Gd^{3+} (2.16Å)이온의 크기 대 수지(2.5Å)의 비를 살펴보면 0.91(UO_2^{2+}), 0.83(Mn^{2+}), 0.86(Gd^{3+})로 모두 착물이 잘 형성되는 것 같지만 Gd^{3+} 이온은 수화에너지의 영향으로 낮은 흡착율을 보인다. 그리고 이러한 금속 이온들은 각 흡착율에 관계없이 1% 수지와 착물형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의

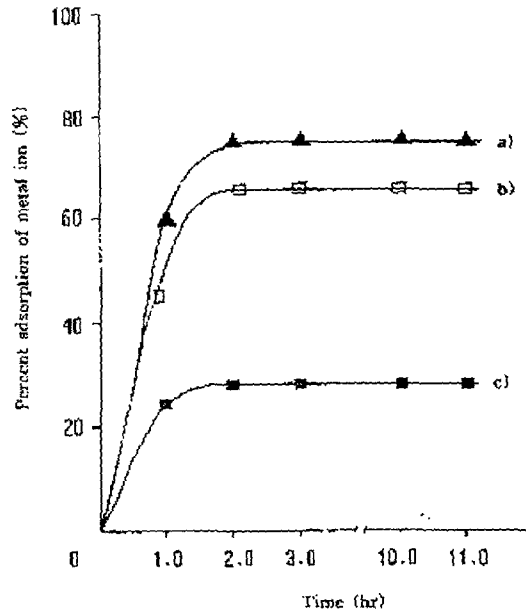


Fig. 2.

한 공유결합이 첨가되기 때문에 2 시간정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다. 이것으로 보아 질소 원자를 주개 원자로 가지고 있는 cryptand형 금속 착물의 경우는 이온 적경-공동 반경 개념뿐 아니라 금속 이온과 수지간의 공유결합성, 금속이온의 수화에너지 등이 복합적으로 작용됨을 알 수 있다.

3. 가교도에 따른 영향

Fig. 3과 4는 1%, 2% 그리고 5%의 가교도를 가진 수지를 이용하여 UO_2^{2+} 과, Mn^{2+} 이온의 농도를 $0.1 \sim 6.0 \times 10^{-3}M$ 범위에서 변화시키면서 메탄올 용매에서 흡착율을 살펴보았다. 여기서 Gd^{3+} 이온은 수지와 흡착이 잘되지 않아 취급하지 않기로 하였다. Fig. 3과 4에서 보는 바와 같이 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 $1.0 \times 10^{-3}M$ 에서 $0.5mmol/g$ 정도를 흡착하나 5%의 가교도를 가진 수지는 $0.10mmol/g$ 정도밖에 흡착하지 못하고, $1\% \approx 2\% > 5\%$ 의 흡착 결과를 보이는데 이는 스틸렌-DVB 공중합체 합성시 DVB의 양에 따라 가교도가 결정되며 DVB 함량이 감소할수록 수지의 가교 밀도는 감소한 반면 다공도가 높아져 1%, 2%는 5%에 비하여 수지속으로 금속 이온의 확산 속도가 크기 때문이다. 그러나 금속 이온의 농도가 높은($6.0 \times 10^{-3}M$) 범위에서는 5%가 1%, 2%의 수지와 거의

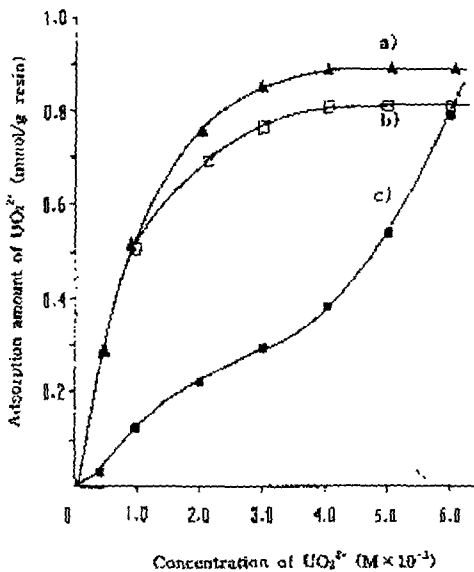


Fig. 3

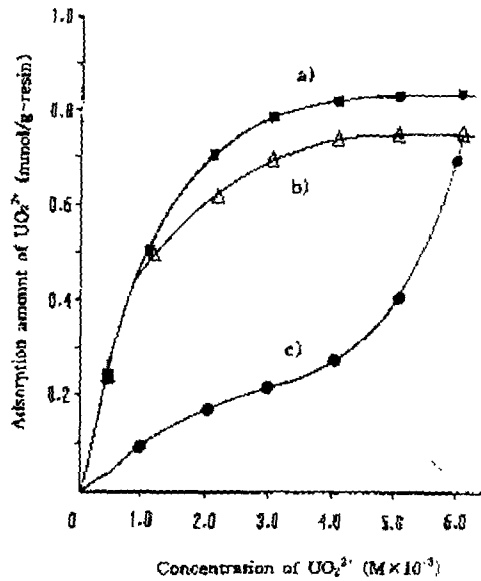


Fig. 4

같은 정도로 흡착된다.

Fig. 3과 4의 흡착 곡선에서 관측된 최대 흡착량을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 2% 및 5% 수지에 대한 UO_2^{2+} 이온의 겉보기 용량은 각각 0.88, 0.81 및 0.78mmol/g 이었고, Mn^{2+} 이온은 0.81, 0.75 및 0.69mmol/g 이었다.

4. 유전상수에 따른 영향

용매의 종류에 따른 금속 이온의 흡착 영향을 알아보기 위해서 유전상수(ϵ , $25^\circ C$)의 크기가 다른 물(78.54), 아세토니트릴(37.5) 및 메탄올(32.63) 중에서 UO_2^{2+} 과 Mn^{2+} 이온의 흡착율을 조사한 결과는 Fig. 5, Fig. 6과 같다.

Fig. 3과 4에서 2%와 5%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 $0.1 \sim 5 \times 10^{-3}M$ 로 조절하면서 UO_2^{2+} 과 Mn^{2+} 이온의 흡착율을 살펴보았더니 메탄올 > 아세토니트릴 > 수용액의 순으로 흡착율이 증가하였다. 이는 유전상수 값이 작을수록 정전기적 결합력(쿨롱의 힘)이 커서 수지가 UO_2^{2+} 이나 Mn^{2+} 이온과 착물을 잘 형성할 수 있기 때문이다. Fig. 5와 6에서도 UO_2^{2+} 이 Mn^{2+} 이온보다 흡착율이 큰데 여기에서

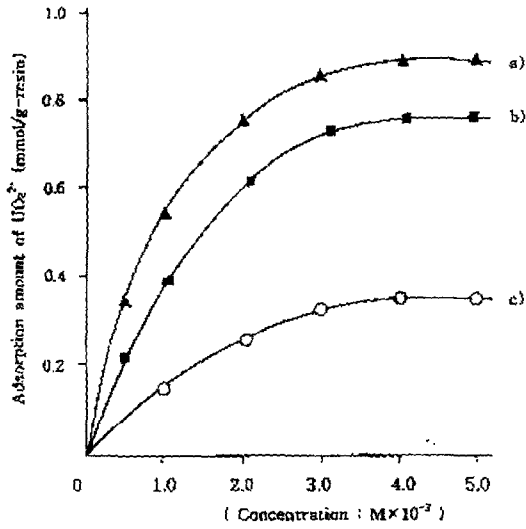


Fig. 5

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

IV. 결론

우라늄 이온을 선택적으로 분리 회수할 목적으로 수지를 합성한 다음 여러 가지 조건에 따른 흡착 실험을 한 결과는 다음과 같다.

1. 수지들은 메탄올 용매 pH 2 이하(강산성)에서

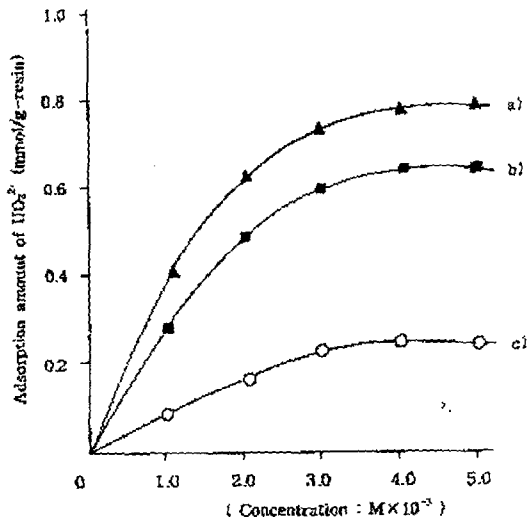


Fig. 6

수지의 질소원자가 양성자화 되어 금속 이온 이온의 흡착을 방해하고, pH 3 이상(약산성 쪽)으로 갈수록 UO_2^{2+} , Mn^{2+} 이온은 비양성자화된 수지의 가수분해되어진 부류와 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착율을 나낸 반면, Gd^{3+} 이온은 수화 에너지의 영향으로 착물을 잘 형성하지 못한다.

- 수지에 대한 금속 이온의 흡착능은 $UO_2^{2+} > Mn^{2+} > Gd^{3+}$ 이온의 순으로 금속 이온 대 수지 공동의 비, 금속 이온과 수지간의 공유결합성 그리고 금속 이온의 수화에너지 등에 영향을 받는다. 또한, 수지와 금속 이온의 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소원자에 의한 공유결합이 첨가되어 2 시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다.
- 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 5%의 가교도를 가진 수지에 비하여 DVB 함량이 적어 가교 밀도가 낮고 다공도가 높아져 묽은 용액에서도 수지 속으로 UO_2^{2+} 과 Mn^{2+} 이온의 확산 속도가 커서 금속 이온을 잘 흡착한다.
- 1%의 가교도를 가진 수지에 UO_2^{2+} , Mn^{2+} 이온의 흡착율은 에탄올 > 아세토니트릴 > 물의 순이며 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

감사

본 연구는 2002년도 광주보건대학 연구비의 지원에 의하여 이루어짐.

참고문헌

- Y. Murakami, T. Ohono, and K. Steliou, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8229, 1991.
- J. Kim, T. H. Ahn, M. R. Lee, M. H. Cho, and S. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, 43, 167, 1999.
- M. Nakajima, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, 55, 463, 1983.
- C. A. Davis, A. J. Leong, L. F. Lindoy, J.

- Kim and S. H. Lee, *J. Aust. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 51, 189, 1998.
5. C. H. Kim and H. L. Hwang, *J. Kor. Chem. Soc.*, 43, 418, 1999.
6. G. Bombieri and G. Depaoli, *Inorg. Chem. Acta.*, 18, 123, 1976.
7. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, 63, 1844, 1991.
8. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen, and G. Klautke, *J. Chromatogr.*, 68, 89, 1974.
9. T. Kato, T. Kago, K. Kusakabe, S. Morooka and H. Egawa, *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 744, 1990.
10. S. K. Park, J. T. Kim and G. H. Noh, *J. Kor. Sani.*, 17, 63, 2002.
11. S. K. Park and J. T. Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 6, 1004, 1995.
12. S. H. Lee, K. R. Kim, J. S. Shon, J. H. Yoo and H. S. Chung, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 5, 296, 1999.
13. K. B. Chung, H. H. Kim and S. H. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.*, 6, 8, 2000.
14. M. Y. Suh, T. Y. Eom, I. S. Suh and S. J. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 8, 366, 1987.
15. Y. Marcus, Introduction to liquid state chemistry, John Wiley & Sons, London, P.250, 1977.
16. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 386, 1970.