

OenNtn-스틸렌-DVB 수지를 이용한 우라늄(VI) 이온의 흡착

김준태 · 노기환 · 강영식
광주보건대학 환경행정과

Adsorption of Uranium Ion Utilizing OenNtn-Styrene-DVB Resin

Joon-Tae Kim · Gi-Hwan Rho · Young-Sik Kang
Dept. of Environmental Administration, Gwangju Health College, Korea

Abstract

Resins have been synthesized from chlormethyl styrene 1,4- divinylbenzene(DVB) with 1%, 4%, and 20%-crosslinked and macrocyclic ligand of cryptand type by copolymerization method and the adsorption of uranium(VI), nickel(II) and lutetium(III) ions have been investigated in various experimental conditions. The correlation between the adsorption characteristics of rare earths and transition metal on the resins and stability constants of complexes with macrocyclic ligand have been examined. The uranium ion was not adsorbed on the resins below pH 2.0, but the power of adsorption of uranium ion increased rapidly above pH 3.0. The adsorption power was in the order of 1%, 4% and 20%-crosslinked resin, but adsorptive characteristics of resins decreased in proportion to the order of dielectric constants of solvents.

keywords : styrene, 1, 4-divinylbenzene(DVB), crosslink, macrocyclic ligand, cryptand.

I. 서 론

거대고리 화합물은 그 자체의 합성뿐만 아니라, 금속 이온들과의 선택적 착물 형성, 촉매로의 이용, 광학 이성질체 분리, 생화학, 생물물리, 의학 및 농약의 분야에 이르기까지 광범위한 연구^{1,2)}가 수행되었고 앞으로도 계속 될 것이라 생각된다.

세계 각국들은 자국에서 필요한 에너지를 확보하기 위해 부분별한 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 우라늄을 이용한 원자력산업의 등장이다. 국내에서도 피산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 0.42~1.2%^{3,4)} 함유되어 있어 폐기물처리 면이나 자원 보존이란 측면

에서도 분리 회수가 시급한 실정이다.

Davis등⁵⁾은 일련의 질소-산소 혼합 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 조사하고 있다.

금속 이온의 분리⁶⁾는 용매 추출계의 평형 연구에서부터 시작되었으며, 거대고리나 고분자 화합물과 착물을 형성하는 금속 이온을 용매 추출한 후 이를 직접 형광 분석하거나 분광 분석법으로 정량⁷⁾하는 연구도 계속되고 있다.

Arnaud-Neu⁸⁾, Luboch⁹⁾ 등은 cryptand계와 전이 금속을, Almasio¹⁰⁾ 등은 cryptand계와 란탄족 금속과의 착물형성에 관하여 연구하였으며, Brugman, Kimura^{11,12)} 등은 실리카겔, kieselguhr, Dowex등을 고정상으로 하여 유기 화합물과 여러 가지 금속이온들의 분리에 미치는 거대고리 화합물의 영향에 대해 조사한 바 있다. 한편, 용매추출법이나 거대고리 화합물을 고정상 또는 이동상으로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성이 있는 거대고리 화합물을 작용기로 하는 수지를 합성하여 HPLC를 고정상으로 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{13,14)}

Blausius^{15,16)} 등은 여러 가지 거대고리 화합물과 HCHO를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며 또한 스티렌-1,4-디비닐벤젠(이하 스티렌-DVB로 약칭함)에 cryptand계 화합물을 치환시켜 이들 수지를 이용하여 금속이온의 분리 연구를 수행한 바 있다.

한편, 원자력발전기에 적합한 핵연료의 제조와 품질 관리를 위하여 이산화 우라늄에 함유되어 있는 미량불순물의 분석이 매우 중요한 것으로 인식되고 있으며 특히 중성자 흡수단면적이 큰 란탄족 원소와 자원회수의 의미에서 미량 우라늄의 분리, 농축은 핵연료 및 핵 재료 물질의 분리에 있어서 필수적인 연구 분야이다.

따라서 본 연구에서는 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리할 수 있는 스티렌-DVB 공중합체를 합성하여¹²⁾ 클로로메틸화 시키고 여기에 OenNtn-H₄ 거대고리 리간드를 화학 결합시켜 새

로운 기능성 수지를 합성한 다음 UO₂²⁺, Lu³⁺ 및 Ni²⁺ 이온들의 흡착¹⁷⁾을 알아보고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 기기

uranium(VI) nitrate, lutetium(III) nitrate, nickel(II) nitrate, ClCH₂OCH₃ 등은 Aldrich사 제품을, styrene과 divinyl benzene(55%)은 동경 화학시약을, 그리고 benzoyl peroxide 등 합성에 사용한 기타의 시약은 일반 시약을 그대로 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IR-440(5000~300 cm⁻¹)와 IR-420(4000~400 cm⁻¹)으로, 원소 분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 Tokyo electric회사의 potentiometer 625의 카로멜 유리전극을 사용하였고, Cl⁻ 정량은 orion 염소 선택성 전극을 사용하였다. UO₂²⁺, Lu³⁺ 및 Ni²⁺ 이온들은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710형을 사용하여 정량하였다.

2. OenNtn-스티렌-DVB 수지 합성

거대고리 리간드인 OenNtn-H₄는 합성¹⁸⁾된 물질을 사용하였으며, 스티렌-DVB 공중합체를 합성하기 위한 장치로는 환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000 mL의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반기를 사용하였다.

이와 같은 장치에 500 mL의 증류수를 가하고 수지의 가교도에 따라 1%의 경우는 스티렌 99 mL/DVB 1.82 mL, 4% 경우는 스티렌 96 mL/DVB 7.28 mL, 20%경우는 스티렌 80 mL/DVB 36.4 mL을 가하고 개시제로 1 g의 벤조일퍼옥사이드, 안정제로 20 g의 염화나트륨, 0.5 g의 젤라틴 및 1.5 g 아라비아고무를 가한 후 1500 rpm으로 교반하면서 85 °C에서 6 시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 버리고 100mL의 메탄올을 가하여 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 세척한 후 증류수로 여러 번 세척하고 다시 메탄올로 세척하였다. 가교도가 20%인 경우는 다공성 수지로서 다공성을 갖추

게 하기 위해서 14.5 mL의 헵탄과 58 mL의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

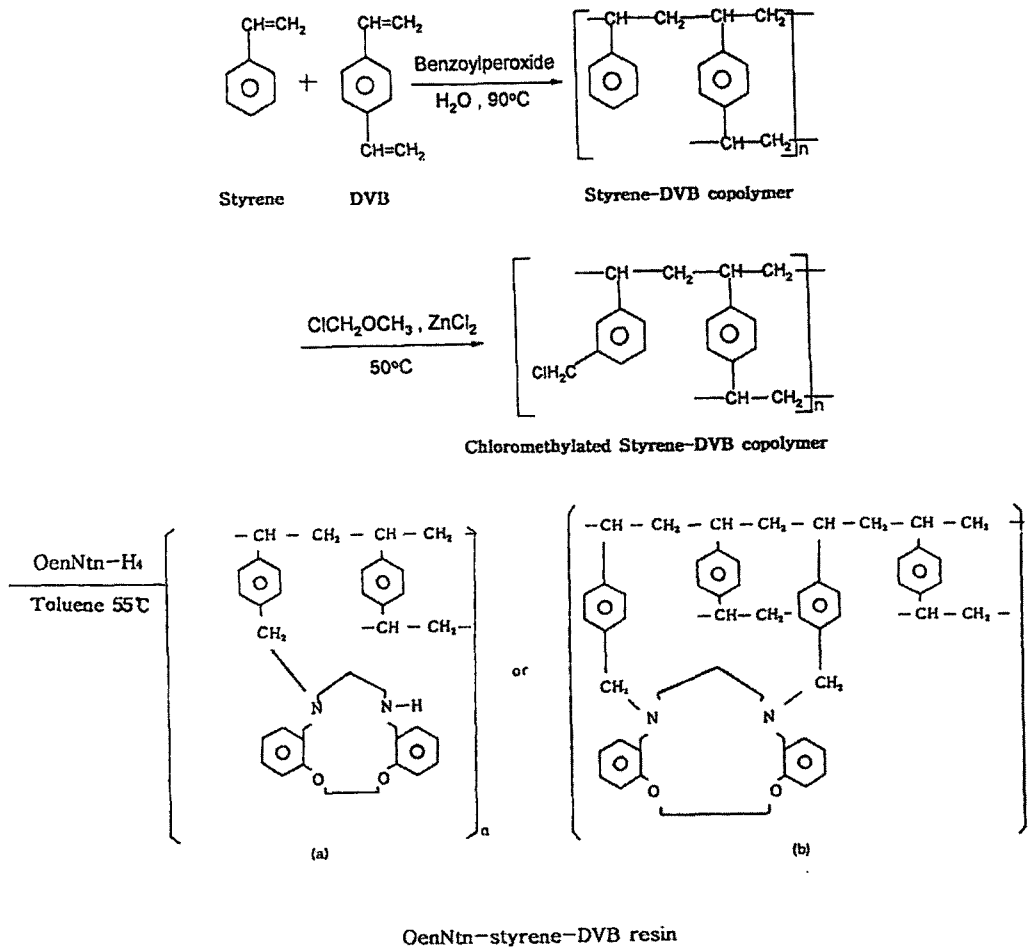
이와 같이 합성한 스티렌-DVB 공중합체를 110 °C에서 24 시간 동안 건조시킨 다음 15 g을 취하여 250 mL의 플라스크에 넣고 100 mL의 클로로에테르를 가하여 실온에서 3 시간 동안 팽윤시켰다. 50 mL의 클로로에테르에 4 g의 염화아연을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 버리고 100 mL의 디옥산-증류수(70 : 30)에 가하여 30 분간 교반하면서 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 여러 번 세척한 다음 증류수와 메탄올로 세척하고 건조기에서 50 °C로 2 일간 건조시켰다.

이와 같이 클로로메틸화시킨 1%, 4% 그리고

20% 가교도를 가진 스티렌-DVB 공중합체 5 g씩에 100 mL의 벤젠을 각각 넣고 끓는 온도에서 2 시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 버렸다. 그리고 100 mL의 톨루엔과 1.5 g의 요드화칼륨을 OenNtn-H₄ 7 g에 가하고 질소 분위기에서 55 °C로 20 시간 각각 교반 환류하여 실온에서 냉각 후 여과하고 300 mL의 2 M 염산, 증류수, 1 M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하여 공기 중에서 건조시켰다.

III. 결과 및 고찰

1. OenNtn-스틸렌-DVB 수지의 특성



Scheme 1.

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

본 연구는 scheme 1과 같은 합성 경로에 따라 수지를 제조하였다.¹⁹⁾

스티렌-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온교환 수지의 합성에 많이 사용하는 벤조일퍼옥사이드를 개시제로 하는 수용액에서 서스펜션중합에 의해 합성하였다. 다공성 공중합체의 합성에서는 세척과정에서 헵탄과 톨루엔이 빠져 나옴으로써 중합체내의 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 가교제인 DVB를 충분히 가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 가교도가 클수록 공중합체 입자의 구형을 잘 이룬다.

Table 1은 KBr 원판법으로 얻은 가교도 1%, 4%, 20%의 공중합체 IR-스펙트럼으로 클로로메틸화된 스티렌-DVB에 OenNtn-H₄를 결합시키면 650 cm⁻¹부근에서 C-Cl의 흡수 피크가 보이지 않는 것으로 보아 OenNtn-H₄가 치환된 것으로 생각되며, 거대고리 리간드의 도입으로 1240 cm⁻¹의

Table 1. IR-Spectrum of 1%, 4% and 20%-Crosslinked Styrene-DVB Copolymer(A) and 1% Crosslinked OenNtn-Styrene-DVB Resin(B)

| Kinds of resin function groups | Frequency(cm ⁻¹) | |
|--------------------------------|------------------------------|-----------|
| | (A) | (B) |
| Aromatic (C-H) | 3000~3200 | 3000~3200 |
| Aliphatic (C-H) | 2850~2980 | 2850~2980 |
| Benzene ring (C=C) | 1450~1520 | 1450~1520 |
| C-O-C C-N-C | ----- | 1240 |
| Mono Substitution (4 peaks) | 1750~2000 | 1750~2000 |
| C-Cl | 650 | ----- |
| C-N | ----- | 1080 |

Table 2. Chlorine Contents in Copolymer (3-Chloromethyl-Styrene-DVB)

| Degree of crosslinking(%) | Percent of chlorine |
|---------------------------|---------------------|
| 1 | 12.35 |
| 4 | 10.24 |
| 20 | 10.07 |

강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 새로운 신축진동 피크와 1080 cm⁻¹에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크를 각각 볼 수 있다.

클로로메틸화 과정에서 클로로에테르는 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 1%의 가교도를 갖는 공중합체는 클로로에테르에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응중 겔화되어 구형을 잃게 되고 클로로메틸화된 공중합체는 가교도가 낮으면 연한 황색을 띠는 백색이지만 4%와 20%의 공중합체는 밝은 갈색을 띤다.

한편, 열 가수분해 시켜 생성되는 염산을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 이용하여 측정된 염소의 함량을 Table 2에 실었는데 가교도가 낮을수록 염소함량이 증가함을 알 수 있다.

Table 3에서는 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.

2. 금속이온의 흡착 특성

2.1. pH변화에 따른 영향

수지에 대한 금속 이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 3.0×10⁻³ M의 UO₂²⁺, Lu³⁺

Table 3. Composition Copolymer of OenNtn-H₄ Type with Various Crosslinked

| Degree of crosslinking(%) | C(%) | H(%) | N(%) | O(%) |
|---------------------------|-------|-------|------|------|
| 1 | 78.35 | 11.34 | 4.81 | 5.50 |
| 4 | 78.98 | 11.65 | 3.76 | 5.61 |
| 20 | 78.93 | 12.18 | 3.01 | 5.88 |

및 Ni^{2+} 이온을 에탄올 용액에서 2 시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 수지의 pH 변화에 따른 흡착성을 조사한 결과는 Fig 1과 같다. 수지(OenNtn-styrene-DVB)를 이용한 UO_2^{2+} 이온의 흡착능은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3이상에서 UO_2^{2+} 의 안정한 착물 형성이 급격히 증가되며, Ni^{2+} 이온의 흡착능은 pH 3~4 사이에서 서서히 증가하다가 pH 4 이상에서 NiL^{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+} , Ni^{2+} 이온은 안정한 착물¹⁷⁾을 형성하여 큰 흡착율을 나타낸다. 반면, Lu^{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 Ni^{2+} 이온의 수화

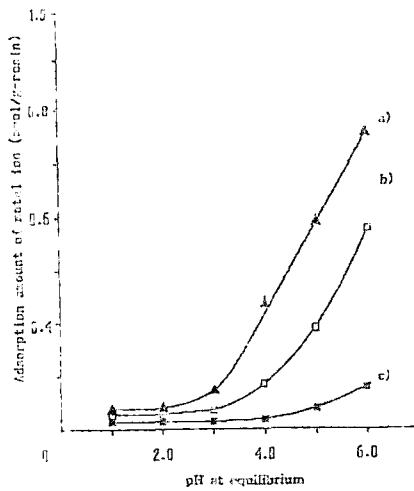


Fig 1. Amount of a) UO_2^{2+} b) Ni^{2+} c) Lu^{3+} adsorbed on 1% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin at various pH in ethanol solution (concentration : 3.0×10^{-3} M, time : 2hr).

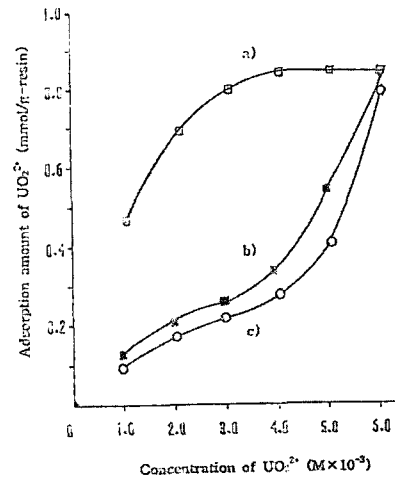


Fig. 2. Adsorption rate of UO_2^{2+} with crosslinked in ethanol solution (time : 2hr, pH : 6.0) a)1% b)4% c)20% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin.

엔탈피²⁰⁾는 각각 -2990.5 kJ/mole, -2833 kJ/mole 인데 비하여 착물을 잘 형성하지 못하는 Lu^{3+} 이온의 경우는 -4851 kJ/mole이다. 그리고 본 연구에서는 cryptand 수지가 염기성이므로 pH 6 이하인 산성 용액에서만 금속 이온의 흡착 실험을 수행하였다.

2.2. 수지의 가교도에 따른 영향

Fig. 2는 에탄올 매질에서 UO_2^{2+} 의 농도를 $1.0 \sim 6.0 \times 10^{-3}$ M 범위에서 변화시키고, 최적 흡착조건은 pH 6.0, 흡착시간 2 시간이상, 수지 종류는 1%, 4% 및 20%의 가교도를 가진 수지를 시험조건으로 하여 얻은 흡착 곡선이다.

1% 수지는 묽은 용액에서도 UO_2^{2+} 이온을 잘 흡착하지만, 4%와 20% 수지는 묽은 용액에서도 흡착도가 매우 낮고, 진한 용액에서는 1% 수지에 거의 가까운 흡착도를 보여준다. 그리고 UO_2^{2+} 이온이 처음부터 급격한 흡착력을 보이는 것은 UO_2^{2+} 이온 농도에 따라서 수지에 대한 UO_2^{2+} 이온의 확산속도가 수지의 흡착 효과를 능가하기 때문이다. 가교도가 증가할수록 우라늄이온의 흡착도가 감소한 것은 수지의 다공성이 커지므로 수지 내부에서 이

온의 이동이 용이하게 되고 양이온의 결합 능력이 떨어지기 때문에 볼 수 있다. 관측된 Fig. 2의 흡착곡선에서 최대 흡착력을 보이는 점이 수지의 겔보기 용량이며 1%, 4% 및 20% 수지에 대하여 UO_2^{2+} 이온의 겔보기 용량은 각각 0.85, 0.84 및 0.79 mmole/g 이었다.

2.3. 용매의 종류에 따른 영향

용매의 종류에 따라 우라늄 이온의 흡착 영향을 알아보기 위해서 유전상수(ϵ , 25 °C)의 크기가 다른 증류수(78.54), 아세토니트릴(37.50) 및 에탄올(24.55) 중에서 UO_2^{2+} 이온의 흡착을 조사한 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 2에서 4%와 20%의 가교도를 가진 수지는 1%의 가교도를 가진 수지보다 전반적으로 금속 이온의 흡착율이 저조하므로 Fig. 3에서는 1%의 가교도를 가진 수지를 선택하여 금속 이온의 농도를 $1.0-5.0 \times 10^{-3}$ M로 조절하면서 UO_2^{2+} 이온의 흡착율을 살펴보았더니 에탄올 > 아세토니트릴 > 증류수의 순으로 흡착율이 증가하였다. 이는 유전상수 값이 작을수록 정전기적 결합력(쿨롬의 힘)이 크기 때문이다.

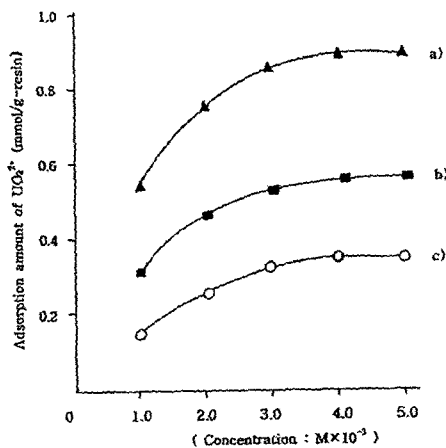


Fig3. Adsorption amount of UO_2^{2+} on 1% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin with various solution (time:2hr, pH:6.0)

a) Ethanol b) Acetonitrile c) Distilled water.

IV. 결 론

이온 교환수지법에 의한 우라늄을 선택적으로 분리할 목적으로 클로로메틸-스틸렌-DVB 공중합체와 OenNtn의 거대고리 리간드들을 화학 반응시켜 새로운 이온 교환 수지를 합성한 다음 여러 가지 이온 교환 수지에 대한 우라늄 이온의 흡착성을 조사하고 여러 가지 용리 조건에 따른 회토류 및 전이 금속의 흡착성을 알아보았으며, 이들 수지에 대한 착물의 안정도 상수 크기와의 상관관계를 알아 본 주요 결과는 다음과 같다.

1. 여러 수지들의 원소 분석 자료에서 탄소와 수소의 이론값과 실험값은 잘 일치하나, 질소 함량은 큰 차이를 보이는 것은 스티렌 한 분자에 거대고리 리간드 한 분자가 도입되는 경우 치환반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 두 벤질그룹을 연결하는 가교제 역할을 하기 때문이다.
2. 합성한 수지들은 에탄올 용매 pH 2 이하(강산성)에서 수지의 질소원자가 양성자화 되어 UO_2^{2+} 이온의 흡착을 방해하고, pH 3 이상(약산성 쪽)으로 갈수록 UO_2^{2+} 이온은 비양성자화 된 수지의 가수분해 되어진 부류와 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착율을 나타냈다.
3. 1%의 가교도를 가진 OenNtn-스틸렌-DVB 수지는 묽은 용액에서도 UO_2^{2+} 이온을 잘 흡착하지만 4%와 20%의 수지는 묽은 용액에서 매우 낮은 흡착도를 보여 준다.
4. 1%의 가교도를 가진 수지에 UO_2^{2+} 이온의 흡착율은 에탄올 > 아세토니트릴 > 증류수의 순이며 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 광주보건대학 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Y. Murakami, T. Ohono, and K. Steliou, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8229, 1991.
2. J. Kim, T. H. Ahn, M. R. Lee, M. H. Cho, and S. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, 43, 167, 1999.
3. M. Nakajima, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, 55, 463, 1983.
4. H. Otsuka, H. Nakajima, M. Takagi and K. Ueno, *Anal. Chem. Acta*, 147, 227, 1983.
5. C. A. Davis, A. J. Leong, L. F. Lindoy, J. Kim and S. H. Lee, *J. Aust. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 51, 189, 1998.
6. H. K. Frensdorff : *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4684, 1971.
7. C. H. Kim and H. L. Hwang, *J. kor. Chem. Soc.*, 43, 418, 1999.
8. F. Arnaud-Neu, B. Spies and M. J. Schwing, *Chim. Acta*, 60, 2633, 1977.
9. E. Luboch, A. Cygan and J. F. Biernat, *Inorg. Chim. Acta*, 68, 201, 1983.
10. M. C. Almasu, B. Spies and M. J. Schwing, *Chim. Acta*, 66, 1296, 1983.
11. W. J. Brugman, J. C. kraak, *J. Chromatogr.*, 205, 170, 1981.
12. T. Kimura, T. Ishimoral and T. Hamada, *Anal. Chem.*, 54, 1129, 1982.
13. W. H. elphin and E. P. Horwitz, *Anal. Chem.*, 94, 843, 1998.
14. E. Blasius, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen and G. Scholten, *Talanta*, 78, 107, 1990.
15. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen and G. Klautke, *J. Chromatogr.*, 96, 89, 1974.
16. E. Blasius and K. P. Janzen : *Pure & Appl. Chem.*, 54, 2115, 1982.
17. S. K. Park and J. T. Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 13, 765, 2002.
18. J. T. Kim, *MA thesis, Chosun uni.*, 1996.
19. H. Egawa, T. Nonaka and M. Ikari, *J. Appl. Poly. Sci.*, 29, 2045, 1984.
20. Y. Marcus, Introduction to liquid state chemistry, 250, John Wiley & Sons, London, 1977.