

Itaconic acid로 그래프트 공중합한 Chitosan의 beads를 이용한 수계 우라늄의 제거

강수정 · 김남기 · 김재우* · 한상문**

성균관대학교 화학공학과

경원전문대학 환경과학과*

서울보건대학 환경관리과**

Removal of Uranium in Water by Beads of Chitosan the Graft-Copolymerized with Itaconic Acid

Soo-Jung Kang, Nam-Ki Kim, Jae-Woo Kim*, Sang-Mun Han**

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

*Department of Environmental science, Kyungwon College**

*Department of Environmental Health, Seoul Health College***

Abstract

The World Health Organization(WHO, 1998) and the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1992) recommended $2 \mu\text{g}$ uranium/ ℓ in drinking water as a guideline. The Korea Institute for Environmental Research recently reported that the radioactive pollution in ground water was almost negligible in Korea(1999~2002).

Cs were cast into beads(2 mm in wet form) and treated with hexamethylene diisocyanate for stability in acidic aqueous solution through cross-linking of the beads surfaces.

The removal study was carried out in a static batch system and a flow system. In the static system, a certain amount of sample water was confined in a vessel and beads(dry weight 0.5 g) were packed into it in order to adsorb uranium for a certain period of time. Afterwards the remaining uranium in water vessel was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry.

The effective pH range was 4 to 8. The smaller the size of beads, the better the removal efficiency. Furthermore, the lower the flow rates, the higher the removal efficiency.

The results showed that chitosan beads can be effectively used for the removal of uranium contained in water.

I. 서 론

환경오염은 인간의 건강과 직결되어 있다. 특히, 인간의 생존에 필수 요건이 되는 공기와 물의 오

염은 곧바로 인체에 영향을 주거나 인체 내에 축적된다.¹⁾ 최근 음용수로 사용해진 지하수에서 우라늄과 라돈 등 방사성 물질이 다량 검출되었다는 보고로 전국적인 관심을 초래하기도 했다.^{2,3)}

우리나라에서도 음용수의 지하수 의존비율이 점차 높아지고 있어 지하수의 수질안전성에 대한 중요성이 증대되고 있으며^{4,5,6)}, 국내 일부 지하수에도 천연 방사성물질이 함유되어 있는 것으로 밝혀져 국민건강 위협요인으로 작용할 것이다. 따라서 음용수로 이용되고 있는 방사능 함유 지하수에 대한 적정 관리방안 마련 필요성이 대두되고 있다.

외국의 우라늄에 대한 수질기준은 캐나다가 100 ppb로 정해져 있으며 미국은 20ppb로 수질기준 제안값이며, WHO에서는 아직 정해진 값이 없다.⁷⁾ 우라늄에 대한 잠정적 관리기준으로 미국은 아직 제안단계 (20 ppb)이기 때문에 캐나다의 기준값 100 ppb로 고려하여야 한다.^{8,9,10)}

본 연구에서는 우라늄의 물리·화학적 특성을 이용하여 각 단위 공정에서의 운전조건에 따른 처리 효율을 평가하고자 한다. 우라늄의 제거를 위하여 활성탄 흡착^{11,12)}과 음이온 교환처리¹³⁾를 수행하였으며, 처리 수량에 따른 제거 특성을 파악하고자 하였다.

Chitosan은 식물의 조직 성분인 cellulose의 골격 구조에 고등동물의 조직 성분인 아미노기를 갖고 있어 다양한 기능을 발휘할 수 있는 화학적 구조를 하고 있기 때문에 새로운 용도에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 chitosan은 beads로 활용함으로써 안정성을 향상시키며, 다공성을 높여 효능을 극대화시킬 수 있다.

Chitosan의 경우 N, O 배위결합에 의한 킬레이트 형성에 의해 금속이온이 포착된다. 즉, chitosan의 유리 amino기의 N원자와 이웃 -OH 기의 O원자가 ligand로 작용해서 금속이온을 포착하게 된다.

따라서 이러한 특성을 고려하여 우라늄 이온의 흡착 및 고분자 흡착제의 흡착능 및 특성을 연구하였다. 이에 주요 식수원에 함유된 유해성 우라늄을 제거 청정화하는 데 chitosan과 chitosan에 itaconic acid를 graft 공중합하여 각각 beads화하여 흡착특성과 성능을 평가하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 시약 및 시료

본 실험에 사용된 게 껍질은 홍게(*Chionoecetes*

opilio)껍질로서 동해안으로부터 수거한 것으로 Hackman 방법에 의해 chitin을 분리하고 Rigby 등의 방법에 따라 glucopyranose의 C-2 acetyl- amino기를 탈아세틸화하여¹⁴⁾ chitosan으로 제조한 것을 사용하였으며, 탈아세틸화도는 PVSK를 이용한 colloidal 적정법으로 실시하여 1200cps, 탈아세틸화도(deacetylation ; D.A.) 85%인 것을 사용하였다.

Itaconic acid는 Junsei Chemical Co. 제1급 시약을 사용하였으며, 반응 개시제인 ceric ammonium nitrate(CAN)는 일본 Wako사제 1급 시약을 정제하지 않고 0.1N-HNO₃ 50ml에 녹여 사용하였고 용매는 증류하여 사용하였다.

활성탄은, 비교할 bead 크기와 같은 2mm의 광운 C&S(주)의 건조감량 5%이하, 충전밀도 0.48 이하의 입상활성탄을 사용하였다. 시험수는 [UO₂(NO₃)₂]형태의 분석용 시약인 우라늄 표준용액 Plasma Emission Standard Uranium(1.001μg/ml, matrix : 5% HNO₃, VHG LABS, Manchester, Product No. PUN-100)을 증류수로 희석하여 사용하였다.

실험용 지하수는 원전 근처 10여 곳의 지하수를 채취하여 분석결과 그 중 가장높은 농도를 지닌 울산시 남구 두왕동(U 38.8 ppb)의 지하수와 98-99년 환경부 고시자료를 근거로 하여 지하수중 우라늄 농도가 가장 높게 나온 대전시 지역의 지하수를 10여 곳 채취, 분석하여 이 중 대전시 유성구 구암동 609-1 진터 약수를 이용하였다.

2. Graft-공중합

2.1 Chitosan에 대한 itaconic acid의 graft 공중합

질소 유입관, 온도계, 교반기, 냉각기 등이 장치된 250 ml 플라스크에 0.012 M의 chitosan을 넣고, 소정량의 monomer를 일정 농도의 acetic acid용액 150 ml와 함께 넣고, 온도를 조절할 수 있는 수욕조에 장치하여 질소가스를 통과하면서 1시간 동안 교반하여 팽윤시켰다.^{15,16)} 이 때 monomer로는 itaconic acid를 사용하였다.

여기에 반응개시제인 ceric ammonium nitrate(CAN) 용액을 3.33×10^{-3} M 추가한 후 3시간

동안 copolymerization을 행하였다. 얻어진 생성물은 약 10배(W/W)정도의 아세톤에 침전시킨 후 유리필터를 사용하여 여과하고 50°C에서 감압, 건조하였다.

건조된 생성물 중에 포함되어 있는 itaconic acid의 과량의 monomer가 chitosan과의 graft copolymerization 보다 자체 중합에 의해 생성된 homopolymer를 제거하기 위하여 dioxane-물(volume ratio=80:20) 혼합액으로 4시간 동안 교반한 후 추출 제거하여 아세톤에 다시 침전시킨 후 진공 건조기 안에서 720 mmHg, 50°C에서 건조하였다.

Chitosan에 대한 itaconic acid의 각각의 graft율은 무게 증가율에 의한 계산 방법으로서 측정할 수 있으며 무게 증가율 계산식은 다음과 같다.

$$\text{graft율(\%)} = \frac{CsXa(g) - Cs(g)}{Cs(g)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

여기서 CsXa는 graft copolymerization된 chitosan의 무게이며, Cs는 chitosan의 무게이다.

3. Chitosan beads 와 grafted chitosan beads의 제조와 가교

3.1 Beads의 제조

제조한 chitosan을 잘 건조시켜 4%-acetic acid에 chitosan의 농도가 2.5wt%가 되도록 용해한 후 이 용액을 bead maker를 이용하여 응고액에 적하였다. 이때 응고액은 NaOH/EtOH/H₂O(4/20/76%, W/V/V)수용액으로서 12hr동안 응고시킨 후 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 세척하였다.

3.2 Beads의 안정성

위와 같이 제조하였을 때 젖은 상태의 beads의 지름은 약 2mm정도를 나타내었다. Chitosan beads의 pH변화에 따른 안정성을 검토한 결과, pH 4.5일 때부터 표면이 녹기 시작하면서 beads의 형태가 사라짐을 볼 수 있었다. 따라서 산성용액에서의 beads의 안정도를 향상시키기 위하여 가교제로서 hexamethylenediisocyanate (HMDC)를 사용하였다. Hexamethylenediisocyanate는 0.1mol

(HMDC/amino group of chitosan)을 반응시켜 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 세척하였다. 이와 같이 하여 beads 표면이 가교된 bead를 얻을 수 있었다.

3.3 회분식 실험

Chitosan beads(Cs)와 itaconic acid를 graft copolymerization 하여 만든 beads(CsIa)와 활성탄(AC)를 각각 0.5 g(dry weight)을 플라스틱 용기에 넣은 후 우라늄 1 ppm으로 조제한 시험수 100 ml를 넣고 shaker 100 rpm으로 shaking 하면서 일정 시간 흡착 후 잔존 우라늄의 농도를 ICP-MS(Inductively coupled plasma mass spectrometry ; Model agilent 7500i, Agilent, USA)로 측정하였다.

3.3.1 흡착속도

흡착속도는 회분현탁법으로 행하였으며, 유리에 우라늄이 흡수되는 것을 막기 위해 플라스틱 소재의 용기에 초기 농도별, 흡착제의 입자 크기별, 가교도별로, 질산 우라늄 100 ml와 함께 넣고 25°C에서 100 rpm으로 교반하면서 시간 변화에 따른 농도 변화를 측정하였으며, 채취한 시료 용액과 같은 농도의 우라늄 용액을 추가하여 시료 채취로 인한 오차를 줄이도록 노력하였다.

또한, 흡착제의 크기 영향을 알아보기 위해 Cs beads와 CsIa beads 지름크기를 1, 2, 3, 4mm로 제조하여 비교하였다.

3.4 연속식 실험

Fig. 1의 아크릴 소재의 컬럼(column) (내경 40mm, 길이 300mm)을 제작하여 사용하였다. 흡착제는 Cs beads와 CsIa beads를 bead 제조기를 이용하여 직경이 2mm, 3mm로 각각 제조한 후, 이들과 활성탄 각각 8g(dry weight) 씩을 취해 컬럼에 충전하여 실험하였다. 역시 아크릴 소재의 수조에 연결하여 5ml/min으로 시험수와 지하수를 흘려 보내 우라늄 제거율을 살펴 보았으며, 흡착에 대한 유속의 영향을 알아보기 위해 5ml/min과 10ml/min로 변경하여 비교 실험하였다.

또한 우라늄의 농축 여부를 알고자 시험수에 한

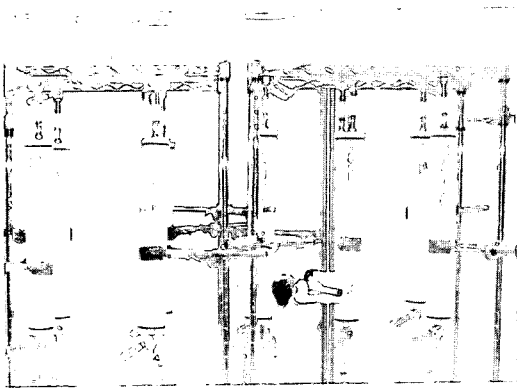


Fig. 1. Experimental flow system apparatus.

달간 침적한 Cs beads와 CsIa beads를 각각 8g (dry weight) 씩을 취해 컬럼에 충전한 후 HCl을 이용하여 pH 2, 3, 4, 5로 조제하여 5 ml/min으로 흘려보내어 우라늄의 농도 변화를 살펴보았다.

3.5 기기분석

우라늄이온 농도는 전처리로 전처리 장비인 CMS-Mars 5(Model Mars 1P 907005, USA)을 사용, syringe filter(whatman GD/X PVDF filter, 0.45 μ m)로 filtering 한 후, ICP-MS(Inductively coupled plasma mass spectrometry ; Model agilent 7500i, Agilent, USA)를 이용하여 ICP-MS method(Full-Quent) U법으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 국내 지하수 분석

지하수는 크게 두군데로 나누어 채취하였다. 하나는 고리 원자력 발전소 부근부터 남쪽 지역의 지하수 10여군데를 채수하여 우라늄의 농도를 살펴본 결과 그 중 미국 제안치(20ppb)를 넘으며 가장 높은 농도를 지닌 울산시 남구 두왕동(U 38.8 ppb)의 지하수와, 다른 하나는 환경부에서 1999년 시료 채취하여 전국적으로 지하수 내 우라늄 농도를 측정하고 고시한 data 중 가장 농도가 높았던 대전 지역의 지하수 우라늄 농도를 2004년 2월 다시 분석하여 대전시 구암동 609-1 진터약수를 실험에 이용하였다. Table 1은 환경부 고시 지하수

우라늄 농도 및 최근 조사한 대전 지하수 농도 (2004. 2. sampling)를 나타낸 것이다.

2. Graft-공중합에 의한 chitosan 의 합성

chitosan에 대한 monomer의 graft율을 무게 증가율에 의한 계산 방법으로서 측정하였으며 무게 증가율 계산식은 (1)식으로 계산하였다. Monomer로 itaconic acid를 이용하여 그래프트 graft copolymerization한 CsIa의 graft rate를 계산하였다.

$$\text{graft rate(\%)} = \frac{CsIa(g) - Cs(g)}{Cs(g)} \times 100$$

$$= \frac{2.91(g) - 2(g)}{2(g)} \times 100 = 45.5\%$$

3. 우라늄 흡착에 대한 pH의 영향

우라늄은 pH 4.3에서는 UO_2^{2+} , pH 5.8에서는 UO_2CO_3 , pH 7.8에서는 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 로 존재 하기 때문에 중성 pH범위에서 음이온 교환에 대한 높은 선택성을 갖게 되며, pH에 따라 처리 성능이 크게 좌우된다. 또한 우라늄의 활성탄 흡착에는 활성탄 자체의 물리적 특성보다는 유입수 내 우라늄 농도, pH, 탄산염이나 미세 유기 물질과 같은 원수의 수질 특성에 따라 큰 영향을 받으며, 특히 pH는 우라늄의 화학종 및 활성탄 표면의 작용기를 변화시키기 때문에 가장 중요한 영향 인자로 보고 되고 있다.

따라서 우라늄 제거능에 있어서 pH의 영향을 알아보고자 chitosan(Cs) beads 0.5 g(dry wt.)을 흡착제로 사용하여 우라늄 제거 실험을 회분식으로 수행하였다.

이때 사용한 시험수는 Cs bead는 $[UO_2(NO_3)_2]$ 형태의 분석용 시약인 우라늄 표준용액 Plasma emission standard uranium(1.001 μ g/ml, matrix : 5% HNO_3 , VHG LABS, Manchester, product No. PUN-100)을 증류수(Deionized distilled water)에 용해한 시험수를 사용하였다.

시험수 100ml에 beads를 0.5 g(dry wt.)을 넣고

Table 1. 환경부 고시 지하수 우라늄 농도 및 최근 조사한 대전 지하수 농도(2004. 2. sampling)

위 치 (행정구역 주소)	우라늄				Na (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)
	환경부 자료		시료채취 일자	농도 (ppb)			
	시료채취 일자	농도 (ppb)					
대전시 가수원동 788-4 [구봉생수]	99/1/28	102.00	2004/2/19	2.932			
대전시 구암동 609-1 [진터약수]	99/1/29	124.70	2004/2/25	163	18.99	6.753	34.63
대전시 원내동 358 [진잠약수]	99/1/29	301.30	2004/2/19	취수대 조차 없어짐			
대전시 범2동 190 삼익 소월 APT	99/1/30	402.30	2004/2/15	취수대 조차 없어짐			
대전시 와동 111 현대 APT	99/1/30	107.70	2004/2/19	취수대는 있으나 폐쇄			
대전시 유성구 구암동 603-1 삼정어린이공원			2004/2/25	56.85	16.07	3.956	27.93
대전시 유성구 구암동 588-9 창리어린이 공원 내 [진터약수]			2004/2/25	163	18.99	6.753	34.63
대전시 유성구 구암동 618-1 방죽어린이 공원 내 [구암약수]			2004/2/25	111.2	10.52	2.088	12.36
대전시 범2동 보람아파트			2004/2/19	3.461			
대전시 유성구 원내동 [쌍암약수]			2004/2/19	8.707			
북대전(대덕연구단지) -화원			2004/2/25	2.844	14.34	2.366	16.77

pH 2, 4, 6, 8, 10, 12로 조정하여 흡착시간 24 hr, 흡착온도 25℃하에 100 rpm으로 교반하여 흡착능을 비교하였다.

Fig. 2에서 보이는 것처럼 pH 2, 4, 6, 8, 10, 12 일 때의 우라늄 제거율은 강산인 pH 2와 강알카리인 pH 12일 때를 빼고는 대체적으로 무난히 제거

가 되는 편이었고, 특히 pH 4~pH 8일 때가 우라늄 제거효율이 가장 좋았으므로 울산 및 대전지역 지하수의 평균 pH인 6~6.5에서의 직접 이용 가능성을 보여 주었다.

4. 회분식연구에서 Cs, CsIa, 활성탄에 의한 우라늄 제거율 비교

앞에서 했던 회분식 방법과 마찬가지로 지하수 pH인 6으로 맞춘 우라늄 1 ppm의 2번 시험수 100 ml를 플라스틱 용기에, 지름 2mm의 Cs, CsIa, CsGa beads 및 활성탄 0.5 g(dry wt.)을 각각 넣고 48 hr 동안 흡착시간의 우라늄 제거능을 측정하였다.

Fig. 3에서 보이는 것처럼 48 hr 흡착 후 Cs, CsIa, 활성탄(A.C.)의 제거율은 97.52%, 99.63%, 85.7%로 CsIa>Cs>A.C. 순으로 나타났다.

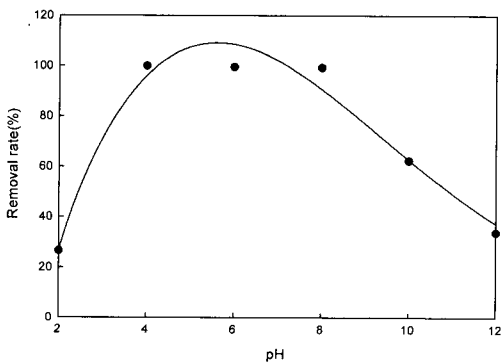


Fig. 2. pH effect on the removal rate of uranium by chitosan(Cs) beads.

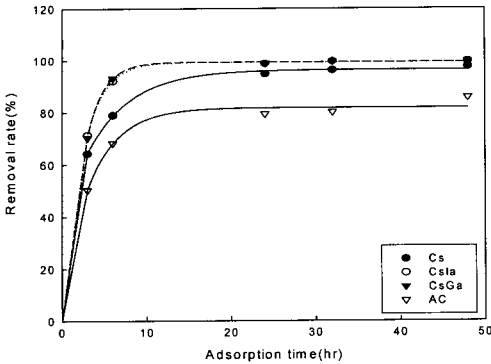


Fig. 3. Comparison of uranium removal rates with Cs, CsIa, CsGa, and activated carbon in a static system with 1 ppm uranium.

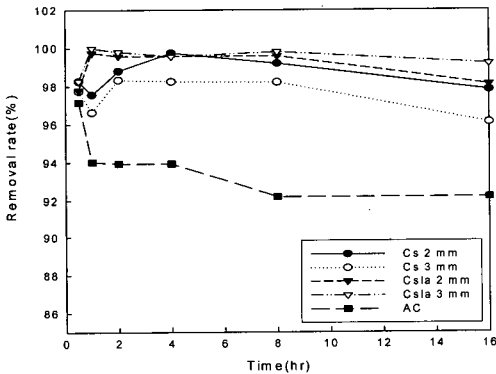


Fig. 4. Removal rate of 1 ppm uranium with Cs, CsIa, and A.C. in packed column (Ø 4cm×L30cm) in the flow system.

이처럼 graft copolymerization한 물질, CsIa가 Cs보다 높은 흡착능을 나타내는 것은 카르복실기 및 아미노기의 도입으로 인한 다공성의 증가와 킬레이트 능력의 향상에 기인되는 것으로 사료된다.

5. Flow system에서의 우라늄의 제거능

시험수와 지하수로 나누어 flow system의 컬럼 내에 충전된 beads에 의하여 제거되는 우라늄의 흡착능을 비교하였다.

5.1 Flow system인 경우 beads 크기와 유속 변화에 의한 따른 Cs, CsIa, 활성탄에 의한 우라늄 흡착능

Flow system 컬럼 내를 통과하는 시험수 중의 흡착능을 흡착제의 크기별로 비교하기 위하여, 우라늄 농도를 1ppm, pH 6으로 조정한 1번 시험수를 Fig. 1.의 시험장치에 Cs bead 지름 2mm, 3mm와 CsIa bead 2mm, 3mm로 제조하여 Cs beads, CsIa beads, 활성탄(A.C.)를 8g(dry wt.)씩 충전시키고, 시험수 유속을 5ml/min으로 조정하여 우라늄 제거 실험을 하였다. Plastic cap tube에 각 컬럼을 통과하고 나온 시료를 취하여 ICP-MS로 측정된 결과를 제거율로 표시하여 Fig. 4에 나타내었다.

16hr의 기준에서 CsIa는 유속이 5 ml/min 일 때 Cs 2mm, Cs 3mm, CsIa 2mm, CsIa 3mm, AC는 각각 97.81%, 96.1%, 98.1%, 99.18%, 92.18%의 제거율을 보여 주었고 586.86g U/g dry wt., 576.6g U/g dry wt., 588.6g U/g dry wt., 595.08g U/g dry wt., 553.08 g U/g dry wt.로 각각의 흡착량을 나타내었다.

따라서 연속식에서도 회분식과 마찬가지로 단위 부피당의 외표면적의 증가에 기인하여 beads의 크기가 작을수록 우라늄에 대한 제거율은 큰 것으로 나타났다.

다음으로 Flow system 컬럼 내를 통과하는 시험수의 유속에 따른 우라늄 제거율을 비교하기 위하여 우라늄 농도를 1ppm, pH 6인 1번 시험수의 유속을 5, 10ml/min으로 조정하여 우라늄 제거 실험을 하였으며, plastic cap tube에 각 컬럼을 통과하고 나온 시료를 취하여 ICP-MS로 측정된 결과를 제거율로 표시하여 Fig. 5에 나타내었다.

흡착시간 0.5 hr 기준에서 유속이 Cs 5 ml/min, CsIa 5ml/min, Cs 10ml/min, CsIa 10ml/min일 때 98.27%, 97.8%, 97.2%, 96.9%의 제거율을, 흡착시간 16 hr의 기준에서 유속이 Cs 5ml/min, CsIa 5ml/min, Cs 10ml/min, CsIa 10ml/min일 때 97.81%, 98.1%, 97.5%, 98%의 제거율을 보였다.

실험결과에서와 같이 Cs와 CsIa 모두 5, 10 ml/min 유속일 때 우라늄에 대해 높은 제거율을 나타내었으며, 크게 차이가 나지는 않아 보였다. 이는 충전물과 우라늄 시험수의 접촉 시간의 차이에

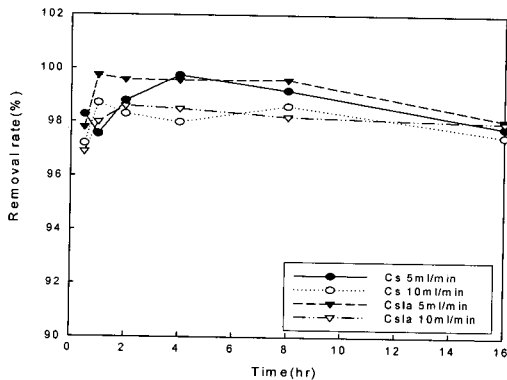


Fig. 5. Effect of flow rate on removal rates of 1 ppm uranium with Ø 2 mm Cs and CsIa in packed column (Ø 4cm × L 30cm).

의한 것으로 생각되며, 같은 흡착시간에 대해서는 CsIa > Cs 순으로 높은 우라늄 제거 능력을 나타내었다.

5.2 Flow system인 경우 Cs, CsIa, A.C.에 의한 지하수 중의 우라늄 제거율

실험방법은 시험수 실험과 같게 하였다. pH 6의 울산시 두왕동의 지하수를 시험장치의 각 컬럼(아크릴 소재, Ø 40mm, L 300mm)에 Cs bead 2mm, 3mm와 CsIa bead 2mm, 3mm를 제조하여 Cs beads, CsIa beads, 활성탄을 8 g(dry wt.)씩 채우고 시험수 유속을 5ml/min으로 조정하여 uranium 제거 실험을 하였으며, plastic cap tube에 각 컬럼을 통과하고 나온 시료를 취하여 ICP-MS로 측정하여 결과를 제거율로 표시하여 Fig. 6에 나타내었다.

5.3 U 용출에 따른 농축 가능성

일반적으로 금속이온을 농축시킬 경우 많은 양의 시료를 컬럼에 용리하여 금속이온들을 수지에 흡착시킨 후 가능한 한 적은 양의 산 또는 금속이온들과 강한 착물을 형성할 수 있는 유기 착화제로 금속이온들을 탈착시키면 농축 계수를 증가시킬 수 있다.

우라늄 이온의 최적 탈착 조건을 구하기 위하여 탈착제로서 HCl을 사용하였고, pH를 변화시키면서 변화로 하여 탈착 특성을 연구하였다. 즉 본 연구에서는 흡착된(포화로 흡착된) beads에서 우라늄을

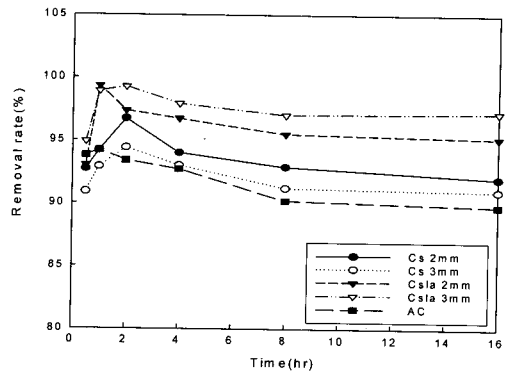


Fig. 6. Uranium removal rate of 38.8 ppb uranium in Ulsan area ground water with Cs, CsIa, and A.C.(dry wt. 8g, respectively) in packed column (Ø 4cm × L 30cm) in the flow system.

용출하는데 용리액의 최적 pH에 의한 용출 곡선을 작성하였다. 시험수에 한달간 침적한 Cs beads와 CsIa beads를 컬럼 (Ø 40mm × L 300mm)에 8 g(dry wt.) 충전 후 HCl을 이용하여 pH 2, 3, 4, 5로 조제한 액을 유속 5ml/min로 통과시켰고 유출액을 ICP-MS로 측정하여 우라늄의 농축 가능성을 살펴 보았다.

Fig. 7에서 보이듯이 초기 유출 시간 2 hr에서는 pH 2의 Cs beads에서 2996.4 ppb로 가장 높은 농도를 나타내었으며, 4 hr에서는 pH 2의 CsIa beads에서 2019.8 ppb로 가장 높은 농도를 나타내었으나, 8 hr에서는 pH 3에서 Cs beads는 3256.5 ppb로 CsIa beads는 3158.4 ppb로, 16 hr에서도 pH 3에서 Cs beads, CsIa beads 102.5 ppb, 526.4 ppb로 가장 높은 농도를 보였다.

다음으로 실제 지하수를 이용하여 대전시 구암동 진터약수에 2주간 침적한 Cs beads를 컬럼 (Ø 40mm × L 300mm)에 8 g(dry wt.) 충전 후 HCl을 이용하여 pH 2, 3, 4, 5로 조제한 액을 유속 5 ml/min로 통과시켜 받은 액을 ICP-MS로 측정하여 우라늄의 농축 가능성을 살펴 보았다.

Fig. 7에서 보이듯이 pH 2에서는 5.33 hr 통과시 99.03 ppb, 10.67 hr 통과시 106.3 ppb를 나타내었으며, pH 3에서는 10.67 hr 통과시 172.9 ppb를 나타내었다. 이에 반하여 pH 4와 pH 5는 처음의

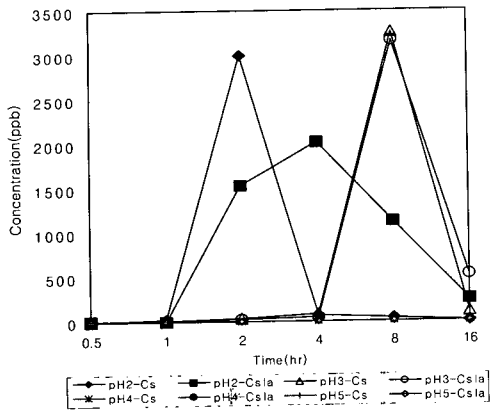


Fig. 7. Concentration profile of uranium with effluent fraction for prepared water.

농도와 별반 차이가 없었으며 서서히 올라가기는 하나 동일 양 통과시 특별히 농도가 높아진다는 점을 발견하지 못함으로 pH 4와 pH 5에서는 별다른 탈착 특성을 보이지 않았다. 여기서 산 농도는 이 보다는 더 높아야 할 것으로 사료된다. 또한 pH 2가 pH 3 보다 효율이 저하되는 것은 용출액의 산성도가 높을 수록, 가교가 된 bead 일지라도 흡착 효율을 고려해서 최소한의 가교를 한 것인지라 강산에서는 빠르게 산성화되므로 재용출 우려가 염려되며, 이로써 탈착 조건에는 pH 3이 가장 적절한 것으로 평가되었다.

IV. 결 론

생분해성 고분자 물질인 친환경물질로서 흡착능이 높은 chitosan과 uranium의 제거능을 더욱 높이기 위해 chitosan에 graft copolymerization을 하였다. 이때 합성 조건은 ceric ammonium nitrate(CAN) 3.33×10^{-3} M, monomer 농도 0.1 M, 반응 온도 40°C, 반응 시간 4 hr이었다. Chitosan (Cs)와 itaconic acid를 graft copolymerization한 CsIa를 bead(습한 상태, 지름 2mm)로 만들어 산에서의 안정성을 주기 위해 표면을 hexamethylene diisocyanate로 가교처리하였다.

본 연구를 통해 수행된 실험의 고찰결과는 다음과 같다.

1. 회분식 제거 실험에서 bead 0.5 g(dry wt.)이 1 ppm 우라늄 수용액 100 ml에 서의 흡착제별 우라늄 흡착능은 CsIa>Cs>활성탄 순이었으며, pH가 흡착능에 미치는 영향을 알아본 결과 우라늄 흡착이 99 % 이상되는 pH는 4~8이었다. 이로써 지하수(울산 및 대전 지역)의 pH인 6 부근에서도 무리없이 적용 가능한 것으로 판단되었다.
2. 회분식 연구에서 흡착제로 Cs bead(지름 : 1, 2, 3, 4 mm), CsIa bead(지름 : 1, 2, 3, 4 mm)를, 연속식 연구에서도 흡착제는 Cs bead(지름 : 2, 3 mm), CsIa bead(지름 : 2, 3mm)를 컬럼(Ø 40mm, L 300mm)에 시험수를 통과하여 흡착제 크기에 의한 영향을 실험한 결과, 크기가 작을 수록 높은 제거효율을 나타내었다.
3. HCl을 이용하여 pH 2, 3, 4, 5로 조제한 액을 유속 5ml/min로 통과시켜 유출액을 ICP-MS로 측정하여 우라늄의 농축 가능성을 검토한 결과, pH 3 용액을 이용한 우라늄의 용출이 가장 우수하였음을 확인하였다.

이로써 itaconic acid를 이용한 chitosan 유도체 bead의 우라늄 흡착 제거에 대한 적용 가능성을 제안하고자 한다.

참 고 문 헌

1. Adamson, A.W., "Physical chemistry of surface", 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y.(1982).
2. 수자원환경, "먹는 샘물 환경호르몬, 방사성 물질 위협", p. 31-37(2002).
3. 환경부, 국립환경연구원, 지하수 중 방사성 물질의 함유실태에 관한 조사 연구(1999).
4. 김동우, "지하수 중 라돈과 우라늄의 정수 처리 방법에 관한 연구", 석사학위논문, 서울시립대 환경공학과, p. 7-12(2003).
5. 서울시정개발연구원, 서울시 지하수 오염 방지 및 관리방안 연구(1995).
6. 이원석, "지하수 중 우라늄의 위해성 평가에 관

- 한 사례 연구”, 석사학위논문, 연세대학교 보건대학원 환경관리학과, p. 4, 15 (2001).
7. WHO-World Health Organisation. Guidelines for drinking water quality, Addendum, vol. 2. Geneva: Health Criteria; P. 283(1998).
 8. USEPA United States Environment Protection Agency, Drinking water criteria document for uranium. EPA PB86-241049(1995).
 9. WHO, Guidelines for drinking water quality, Health criteria and other supporting information, Vol. 2. World Health Organization, Geneva(1998).
 10. WHO-Department of Protection of Human Environment. Depleted uranium: sources, exposure and health effects. WHO/SDE/PHE/01.1, Geneva; April(2001).
 11. Yang, R.T., "Gas separation by adsorption processes", Butterworth Publishers, Stoneham, MA.(1987).
 12. 전학제, 촉매개론, 재판, 한림원, 서울, pp. 16-42(1992).
 13. Sorg, T. J., "Methods for removal uranium from drinking water", Journal of AWWA, VOL. 80, NO.6, pp.105-111(1988).
 14. Hackman, R.H., Austr. J. Bio. Sci. 7, p.168(1954).
 15. Zhang, Z. and Clifford, D. A., "Exhausting and Regenerating resin for uranium removal", Journal AWWA, VOL. 86, No.4, pp.228-241(1994).
 16. 이기동, "인산기를 갖는 킬레이팅 수지의 합성과 우라늄의 흡착특성에 관한 연구", 석사학위논문, 부산대학교 화학공학과, p.22(1991).