

질소-주계 거대고리 합성수지 흡착제에 의한 우라늄(VI) 이온의 흡착

김 준 태*

동명환경(주) 분석실험팀
(2008. 1. 30. 접수. 2008. 3. 26. 승인)

Adsorption of uranium(VI) ion on the nitrogen-donor macrocyclic synthetic resin adsorbent

Joon-Tae Kim*

Experimental Analysis Team, Dong Myung Environmental Co, Gwangju, 503-768, Korea
(Received January 30, 2008; Accepted March 26, 2008)

요 약: 1%, 2%, 6% 및 12%의 가교도를 가진 스티렌(제4류 위험물) 디비닐벤젠 공중합체에 1-aza-18-crown-6 거대고리 리간드를 치환반응으로 결합시켜 수지들을 합성하였다. 이들 수지의 합성은 염소 함량, 원소 분석, 열중량 분석, 전자 현미경, 그리고 IR-스펙트럼으로 확인하였다. 수지 흡착제에 의한 우라늄 이온의 흡착에 미치는 pH, 시간, 수지의 가교도 그리고 용매의 유전상수에 따른 영향들을 조사하였다. 우라늄 이온은 pH 3 이상에서 큰 흡착율을 보였으며, 금속 이온들의 흡착 평형은 2 시간 정도였다. 한편, 에탄올 용매에서 수지에 대한 흡착 선택성은 $\text{UO}_2^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Lu}^{3+}$ 이온이었고, 우라늄 이온의 흡착력은 1%, 2%, 6% 및 12%의 가교도 순이었으며, 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

Abstract: Resins were synthesized by mixing 1-aza-18-crown-6 macrocyclic ligand into styrene(dangerous matter) divinylbenzene(DVB) copolymer with crosslink of 1%, 2%, 6% and 12% by substitution reaction. The synthesis of these resins was confirmed by content of chlorine, elemental analysis, thermogravimetric analysis, electron microscopy, and IR. The effects of pH, time, crosslink of resins and dielectric constant of solvent on adsorption of uranium ion by resin adsorbent were investigated. Uranium ion showed a great adsorption above pH 3 and adsorption equilibrium of metal ions was established in about two hours. In addition, adsorptive selectivity of resin in ethanol solvent was $\text{UO}_2^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Lu}^{3+}$ ion and adsorption of uranium ion increased with the increase of the degree of crosslinking (1%~12%) and was inversely in proportional to the order of dielectric constant of solvents.

Key words: 1-aza-18-crown-6, macrocyclic ligand, crosslink, styrene divinylbenzene (DVB)

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)62-528-0065 Fax : +82-(0)62-529-0065

E-mail : kjt7614@hanmail.net

안 반응시켜 냉각시킨 다음 상등액을 버리고 메탄올을 가하여 공중합체를 세척한 다음 증류수 메탄올 순으로 다시 세척하였다.

2.2.2. 공중합체의 염소화

2.2.1.에서 합성한 스티렌-DVB 공중합체를 110°C에서 48시간 이상 건조시킨 다음 5 g을 취하여 250 mL의 플라스크에 넣고 100 mL의 클로로에테르를 가하여 실온에서 2시간 동안 팽윤 시켰다. 25 mL의 클로로에테르에 2 g의 염화아연을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등 액을 버리고 100 mL의 디옥산-증류수(70:30) 혼합용액을 가하여 2시간 교반하면서 공중합체를 세척한 다음 건조기에서 50°C로 4일간 건조시켰다.

2.2.3. 공중합체의 관능화 반응

클로로메틸화시킨 1%, 2%, 6% 그리고 12%의 스티렌-DVB 공중합체 각각 2.83 g씩에 50 mL의 벤젠을 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 여액의 벤젠을 제거한 후, 50 mL의 톨루엔과 0.75 g의 KI, 그리고 1-aza-18-C-6 거대고리 리간드 2.63 g을 가하고 질소 분위기에서 55°C로 30시간 교반 환류 하였다. 실온에서 냉각시킨 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%, 6% 및 12%의 가교도를 가진 1-aza-18-C-6-스티렌-DVB 수지 (cryptand 합성수지 혹은 수지)는 300~400 mesh였다.

2.2.4. 실험방법

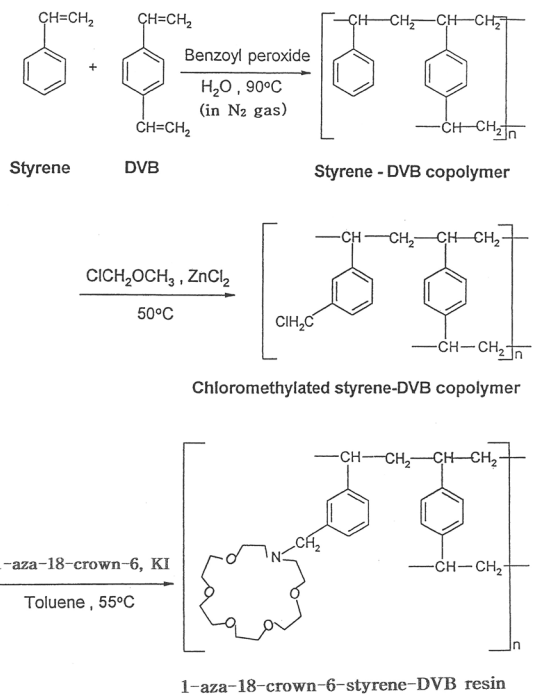
수지의 합성과정에서 가교도 결합에 따른 염소의 함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소의 함량을 측정하고, 수지들의 합성은 열중량 분석에 의한 무게 감소와 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 원소분석기로 C, H, N, O원소들의 함량을 분석하였다. 또한 pH, 시간, 가교결합도, 용매의 유전상수 크기에 따른 금속 이온의 흡착특성을 조사하기 위하여 3.0×10⁻³ M의 UO₂(NO₃)₂ 과 Zn(NO₃)₂ 및 Lu(NO₃)₃ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1%, 2%, 6% 및 12% 가교도의 수지 1 g씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 저은 후 이것을 여과한 다음 여액에 남아 있는 우라늄, 아연 및 루테튬 이온을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수지의 확인

스티렌-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온 교환수지 합성에 많이 사용되는 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 하여 수용액에서 서스펜션 중합반응으로 *scheme 1* 과 같이 합성¹⁶하였다.

한편, 공중합 과정에서 가교도에 따른 염소의 함량을 측정하기 위해서 열 가수분해 시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고 염화 이온 선택성 전극을 사용하여 측정한 염소의 함량을 *Table 1*에 실었는데 가교도가 증가할수록 염소 함량이 감소하였다. 이는 가교도가 증가할수록 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도가 증가되고 공중합체의 가교 밀도 증가에 따른 다공도는 낮아져 치환반응 과정에서 염소의 함량이 감소



Scheme 1.

Table 1. Chlorine contents in copolymer(3-chloromethyl styrene-DVB)

Degree of crosslinking(%)	Percent of chlorine(%)
1	12.35
2	11.86
6	10.19
12	10.06

