

왕관형 에테르와 알킬 술폰산을 포함한 함침형 액막에서 스트론튬의 투과 연구

최영우 · 이창우* · 문승현†

광주과학기술원 환경공학과

*한국원자력연구소 원자력 환경연구팀

(2001년 4월 11일 접수, 2001년 7월 2일 채택)

A Study on Strontium Permeability in Supported Liquid Membrane Containing Crown-ether and Alkyl Sulfonic Acid

Young-Woo Choi, Chang-Woo Lee* and Seung-Hyeon Moon†

Department of Environmental Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology,

1 Oryong-Dong, Buk-Gu, Gwangju 500-712, Korea

*Nuclear Environment Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,

150 Deokjin-Dong, Yuseong, Daejeon 505-353, Korea

(Received 11 April 2001; accepted 2 July 2001)

요 약

칼슘을 함유한 용액으로부터 스트론튬을 선택적으로 분리하기 위해 함침형 액막을 이용하여 촉진 수송에 의한 스트론튬의 투과특성을 고찰하였다. 운반체로 사용된 DC18C6과 DNNS의 조성변화에 따라 스트론튬 선택성 및 투과속도에 큰 영향을 미쳤으며 투과용액의 질산농도가 3 N 이상으로 증가하면 칼슘 투과속도를 증가시켜 스트론튬 선택성이 저하되었다. 그러나 공급용액의 스트론튬에 대한 칼슘 함량비에 따라 스트론튬 선택성 및 투과도는 큰 차이를 보이지 않았다. 본 연구에서 제조한 함침형 액막의 최적 조성은 DC18C6 0.1 M과 DNNS 25 mM를 함유한 경우로서 최적 조성으로 제조한 액막을 이용하여 칼슘함유 용액으로부터 93.3%의 상대적 스트론튬 제거율을 얻을 수 있었다.

Abstract – In order to separate strontium selectively from a calcium contained solution, supported liquid membranes(SLM) were prepared and their characteristics of permeability for strontium were investigated. The contents of carriers, dicyclohexano-18-crown-6(DC18C6) and dinonylnaphthalenesulfonic acid(DNNS) in SLM affected the permeability and the selectivity of strontium. When the concentration of nitric acid in the strip solution was higher than 3 N, the selectivity of strontium declined due to the increasing permeability of calcium. The permeability and the selectivity of strontium did not showed remarkable variation in the wide range of the ratio of strontium to calcium concentration in the feed solution. The optimal condition of SLM prepared in this study was observed to be DC18C6 0.1 M and DNNS 25 mM. Using the SLM, the relative removal ratio of strontium to calcium was 93.3%.

Key words: Strontium, Supported Liquid Membrane, Carrier, Crown Ether, DNNS

1. 서 론

함침형 액막은 운반체가 유기용매와 함께 모세관 현상에 의해 미세공 지지체의 기공에 함침되어 있는 막을 일컫는데 Miyauchi[1]에 의해 처음으로 도입되었으며 Baker 등[2]에 의해 더욱 발전되었다. 따라서 투과 용질에 따라 적당한 운반체를 사용하면 높은 투과선택성을 갖는 액막 체계를 구축할 수 있으며, 추출과 역 추출과정이 각각 다른, 기존의 용매 추출법 및 이온교환법을 대체할 수 있는 새로운 분리법으로 연구가 활발히 진행되고 있다[3]. 분리 대상도 희소금속, 생물제품, 환경시

료 등 다양한 적용이 가능하다. 또한 원자력 폐기물 처리 공정에 있어서 환경시료로부터 방사성물질의 선택적 분리연구도 최근의 연구경향이라 할 수 있다. 특히 칼슘과의 동반 거동으로 인체에 유해한 영향을 미치는 ^{90}Sr 및 ^{89}Sr 을 분리하는 것이 매우 중요한 문제로 인식되고 있다. 따라서 환경시료에 대한 용매추출법[4], 이온교환법[5], 막분리[6] 등 다양한 분리기술이 많이 소개되어 왔다. 그러나 대부분의 환경시료에는 칼슘의 양이 상대적으로 많이 함유되어 있으며 스트론튬의 정확한 회수율을 구하기 위해서는 칼슘으로부터의 분리가 충분히 이루어져야 하나, 스트론튬과 칼슘의 화학적 유사성 때문에 그 과정이 용이하지 못하다. 발연질산을 이용한 용해도 차이로 인한 칼슘과 스트론튬의 침전분리법이 가장 널리 행해지고 있지만[7, 8] 충분한 분리를 얻기 위해서는

†E-mail: shmoon@kjist.ac.kr

여러 차례의 침전분리 과정이 요구되며 토양 및 해수와 같이 칼슘이 풍부한 시료에 대해서는 분리과정 중 스트론튬의 손실이 많을 뿐만 아니라 칼슘으로부터의 분리도 충분히 이루어지지 않는다. 이러한 단점을 보완하기 위한 분리방법이 활발히 연구되어 왔고 이중에서도 액막을 이용한 방사성 물질들의 선택적 분리가 최근 들어 심도 있게 연구되고 있다. 이 방법의 가능성은 이미 선행연구[12]에서 제시되었으며 crown ether를 사용한 합침형 액막을 이용하여 칼슘함유 모의 환경 시료액으로부터 스트론튬을 선택적으로 분리함으로써 액막을 이용한 액체시료 중 방사성 물질의 선택적 분리 가능성을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 선행연구로부터 제시된 방법에 따라 합침형 액막을 제조하고 또한 제조된 액막을 이용하여 칼슘을 함유한 모의 환경 시료 용액으로부터 스트론튬의 선택적 분리 거동특성을 고찰하고 이에 따른 스트론튬 제거율 향상에 연구목적을 두었다.

2. 이 론

일반적으로 액막에 사용되는 운반체는 산성, 염기성, 중성 운반체로 나뉜다. 본 연구에는 중성 운반체인 거대고리 에테르와 산성 운반체로 알킬 술폰산을 함께 사용하였다. 이들 중 중성 운반체는 전자가 풍부한 내부공간(cavity)을 만들어 분자 또는 이온과 이온-쌍극자, 쌍극자-쌍극자 결합력으로, 또한 거대 고리의 직경에 근접한 크기의 금속이온에 대한 선택적인 결합력으로 착물을 형성한다. 산성 운반체는 직접적으로 중성 운반체와 결합하지는 않지만 이온화 그룹과 결합한 형태의 왕관형 에테르(Ionizable armed crown ether: IACE)류의 장점을 얻을 수 있다. 이것은 단순한 왕관형 에테르류와 비교할 때 다음과 같은 장점이 있다[9]. 1) 이온화 그룹의 영향으로 양이온과의 착물 형성과 축출속도가 빠르다. 2) 왕관형 고리와 이온화 그룹의 3차원적 내부공간(cavity)의 형상으로 양이온 선택성이 향상된다.

액막을 통한 향류 촉진 수송 기작(counter facilitated transport mechanism)을 Fig. 1에 도식화 하였다. 공급액 측 용액에 분리하고자 하는 금속이온의 농도가 높고 회수용액은 산과 같은 고농도의 수소이온을 함유하고 있다면, 일반적으로 막 기공에 흡착된 유기상(organic phase)과 공급액 사이에서의 금속이온 분배계수 $k_{d,f}$ 는 높고 회수용액 측에서의 분배계수 $k_{d,s}$ 는 낮다.

본 연구에서 사용한 중성 운반체 DC18C6과 산성 운반체 DNNS를

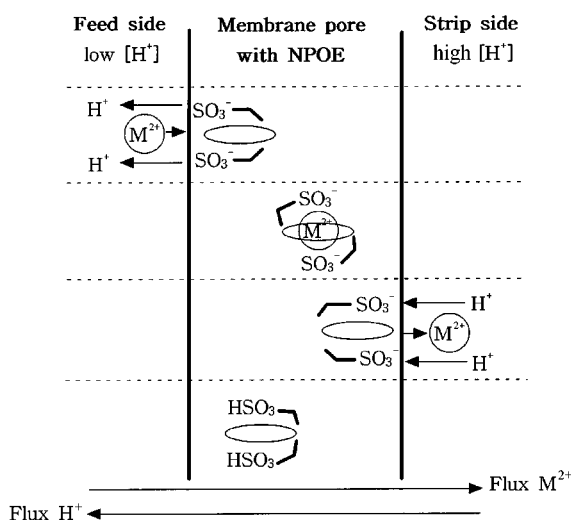
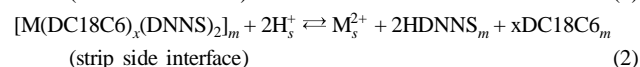
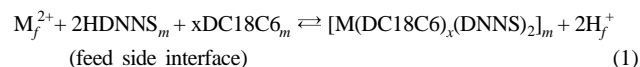


Fig. 1. Schematic description of counter facilitated transport of metal ion through a SLM.

(○) : crown ethers, SQ : alkyl sulfonic acid

이용한 액막에서의 금속이온 이동현상은 다음과 같은 기작으로 발생한다. 즉,



이때 이 반응에서의 평형상수는 다음과 같이 주어진다.

$$K = \frac{[M(DC18C6)_x(DNNS)_2]_m [H_f^+]^2}{[M^{2+}]_f [HDNNS]_m^2 [DC18C6]_m^x} \quad (3)$$

여기서, f=feed side, s=strip side, m=membrane을 나타낸다.

또한 금속이온에 대한 액막의 선택성을 좌우하는 분배계수는 다음과 같다.

$$k_d = \frac{[M^{2+}]_m}{[M^{2+}]_f} \quad (4)$$

만일 액막에서의 금속이온 용해도가 매우 낮을 때, 운반체 혼합물의 농도는 액막 내에서의 금속이온 농도를 결정한다. 따라서 분배계수와 평형상수의 비는 같다고 할 수 있다.

$$k_d = \frac{[M^{2+}]_m}{[M^{2+}]_f} = \frac{[M(DC18C6)_x(DNNS)_2]_m}{[M^{2+}]_f} \quad (5)$$

운반체의 특성은 분배계수에 의해 결정되므로, 만일 이 값이 상대적으로 높으면 운반체는 매우 선택적이다. 금속이온의 막에 대한 선속(flux)은 경계층 J_{bl} , 막계면 J_p , 막내부 J_m 의 세 가지로 고려될 수 있다. 즉,

$$J_{bl} = -D_{bl} \frac{\partial [M^{2+}]_f}{\partial x} \quad (6)$$

$$J_i = k_1 [M^{2+}]_{f,i} - k_{-1} [M^{2+}]_{m,i} \quad (7)$$

$$J_m = -D_m \frac{\partial [M^{2+}]_m}{\partial x} \quad (8)$$

여기서 D 는 확산계수, k_1 과 k_{-1} 은 속도상수, $[M^{2+}]_{f,i}$ 와 $[M^{2+}]_{m,i}$ 은 각각 액상과 액막에서 금속이온의 계면 농도를 나타낸다. 정상상태(steady-state) 조건에서 선속이 동일하고(만일 같지 않다면 침전이 발생한다.) 각 상에서 발생하는 농도구배가 일정하다면 식 (6), (7), (8)의 조합으로부터 전체 선속을 구할 수 있다.

$$J = \frac{k_1 [M^{2+}]_f}{k_1 \frac{\delta}{D_{bl}} + k_{-1} \frac{l}{D_m} + 1} \quad (9)$$

여기서 δ 는 경계층의 두께, l 은 막두께를 나타낸다.

만일 공급액에서의 금속이온농도가 일정하지 않을 때 선속은 다음과 같이 주어진다.

$$J = -\frac{Vd[M^{2+}]_f}{A dt} \quad (10)$$

여기서 V 는 총 공급액 부피, A 는 막 유효면적을, 그리고 t 는 시간을 나타낸다.

만일 막계면에서 운반체와 금속이온간의 반응속도가 매우 빠르다고 가정할 때(local equilibrium) $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[M^{2+}]_m}{[M^{2+}]_f} = k_d$ 을 얻을 수 있다.

(9) 식의 분모 분자를 k_{-1} 로 나누고 분모의 $1/k_{-1}$ 을 크기 차수(order of

magnitude)에 의해 무시한다면 다음과 같은 식으로 유도될 수 있다 [10].

$$\frac{J}{[M^{2+}]_f} = \frac{k_d}{k_d \frac{\delta}{D_{bl}} + \frac{l}{D_m}} = P \quad (11)$$

여기서 P 는 투과도(permeability coefficient)를 나타내며, 만일 액막을 통한 투과가 단지 확산에 의해서 결정되면 경계층 현상은 무시될 수 있다. 즉, $P = k_d D_m / l$ 이다. 그러나 경계층 효과가 전체 반응을 지배하면 $P = D_{bl} / \delta$ 으로 구해진다. 식 (10)과 (11)을 조합하고 다음과 같은 경계 조건으로 적분하면 식 (12)를 얻게 된다.

$$\begin{aligned} [M^{2+}]_f &= [M^{2+}]_0 \quad \text{at } t=0 \\ [M^{2+}]_f &= [M^{2+}]_s \quad \text{at } t=t \\ \ln \left(\frac{[M^{2+}]_s}{[M^{2+}]_0} \right) &= -\frac{A}{V} P t \end{aligned} \quad (12)$$

즉, 시간에 따른 금속이온 농도변화로부터 액막에 대한 금속이온의 투과도를 예측할 수 있으며 금속이온의 투과도는 초기 공급액 측의 금속이온 농도에 지배적임을 알 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 시약

본 연구에 사용된 Dicyclohexano-18-crown-6(DC18C6, cis-syn-cis와 cis-anti-cis isomer의 혼합물)은 Aldrich사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Fig. 2에 DC18C6 및 DNNS의 화학적 구조를 나타내었다. Dinonylnaphthalenesulfonic acid(DNNS)은 heptane과 50% 용액상태의 것을 미국의 Alfa사로부터 구입하여 상온에서 진공진조법으로 heptane을 제거하였으며, 다시 Dichloro-methane에 50%로 희석한 용액을 사용하였다. 가소제로 친유성 용매(lipophilic solvent)인 o-Nitrophenyl octyl ether(NPOE)를, 그리고 액막의 지지체로서 Cellulose tri-acetate 특급시약을 각각 Aldrich로부터 구입하여 스트론튬 선택성 액막의 제조에 사용하였다. 휘발성 유기용매는 운반체와 가소제 그리고 지지체에 공통적으로 용해도가 높은 dichloromethane을 사용하였다. 또한 모의 환경시료 용액의 제조를 위해 사용된 칼슘 질산염과 스트론튬 질산염 그리고 희수용액에 사용된 질산은 일본 Yakuri사로부터 특급시약을 구입하였다. 각각의 용액은 전기전도도 $0.3 \mu S$ 이하의 고순수를 사용하였고, 초

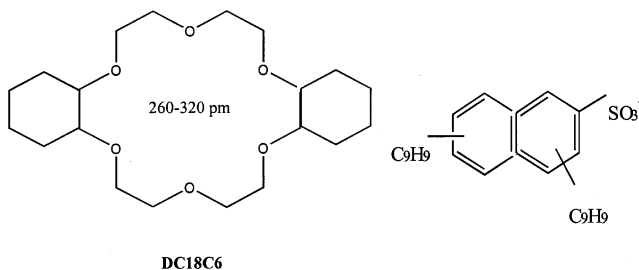


Fig. 2. Chemical structures of DC18C6 and DNNS.

Table 1. Compositions of feed and strip solution

	Feed solution	Strip solution
Component	$Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$	1-5 N HNO_3
pH	6.5-7.0	<0
Concentration of Sr^{2+}	10-20 ppm	-
Concentration of Ca^{2+}	20-2000 ppm	-

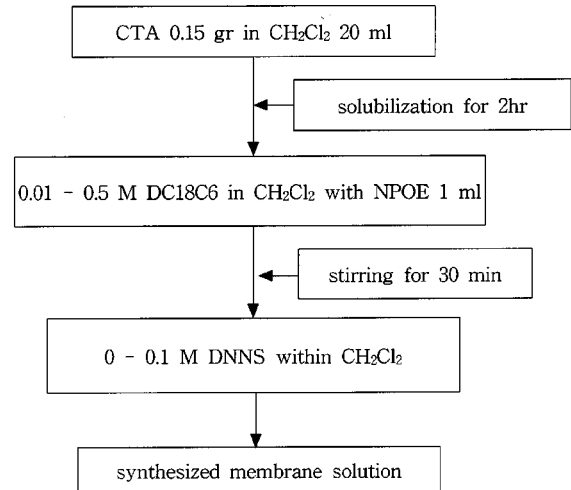


Fig. 3. Preparation of the supported liquid membranes.

기 공급액의 경우 표준 NaOH 용액(Merk사제) 0.1 M로 적정하여 pH 6.5-7.0이 되도록 하였다. Table 1에 두 액상의 특성을 나타내었다.

3-2. 액막의 제조 및 스트론튬 선택특성 실험

스트론튬 선택성 액막은 Sugiura에 의해 제시된 방법[11]을 개선하여 Fig. 3과 같은 방법으로 제조하였으며 운반체의 조성변화에 따른 금속이온의 선택적 거동을 관찰하기 위해 DC18C6과 DNNS의 농도를 각각 0.01-0.5 M, 0-0.1 M로 변화를 주었다.

합성된 점성용액(viscous solution)을 직경 9 cm의 페트리 접시에 붓고 유리두껍으로 덮은 다음 상온에서 24시간 동안 건조시킨 후 막두께가 약 100-150 μm 인 박막을 얻을 수 있었다. 제조된 액막의 물리적 특성을 고찰하기 위해 BET방법(BET, Quantachrome Co., USA)으로 기공크기와 비표면적을 측정하였다. 제조된 액막은 스트론튬에 대한 선택특성을 관찰하기 위해 금속이온 흡착특성을 이용한 분배계수 측정실험을 본 실험에 앞서 수행하였다.

본 연구에서 제조된 액막에 대한 Sr^{2+} 과 Ca^{2+} 의 분배계수를 산출하기 위하여 다음과 같은 방법으로 금속이온 흡착실험을 실시하였다. 먼저 DNNS농도가 분배계수에 미치는 영향을 관찰하기 위해 0.1 M로 고정된 DC18C6 농도에 대해 DNNS의 농도를 각각 12.5-100 mM과 같이 변화시켜 액막을 제조하였다. 또한 DC18C6농도에 대한 분배계수의 영향을 알아보기 위해 DNNS의 농도는 50 mM로서 일정하게 하고 DC18C6의 농도를 각각 0.01-0.5 M과 같이 변화시켜 액막을 제조하였다. 제조된 액막은 분배계수실험을 위해 $3 \times 3 \text{ cm} (9 \text{ cm}^2)$ 크기로 절단하여 흡착유효면적을 일정하게 하였다. 일정한 유효면적을 가진 각각의 액막은 초순수에 Sr^{2+} 과 Ca^{2+} 을 각각 20 ppm이 되도록 용해시켜 제조한 모의용액에 100 ml 부피 플라스크를 이용하여 담지시킨 후 플라스크 입구를 알루미늄 호일로 완전히 밀봉하였다. 액막이 담지된 플라스크는 막 내부로 금속이온이 충분히 흡착되어 평형에 이르도록 하기 위해 25 $^{\circ}C$ 항온조에서 24시간 동안 방치하였다. 액막에 흡착된 금속이온 농도는 액막을 담지시키기 전의 모의용액 농도와 24시간 동안 액막을 담지시킨 후의 모의용액 농도를 각각 ICP(Inductivity coupled argon plasma atomic emission spectrometer, USA Thermo Jarrell ash, IRIS/AP)로 측정된 다음, 두 농도차를 이용하여 구하였다. 분배계수를 산출하기 위해 이론식 (1)-(5)가 적용되었으며 분배계수식 (5)를 평형농도에서의 액막과 용액에 관하여 나타내면 다음과 같다.

$$k_d = \frac{\left(\text{막내에 흡착된 금속이온, mg} \right) \left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{L} \right)}{\text{유효막면적, cm}^2 \times \text{막두께, cm} \times \text{모의용액 내의 금속이온의 평형농도, mg/L}} \quad (13)$$

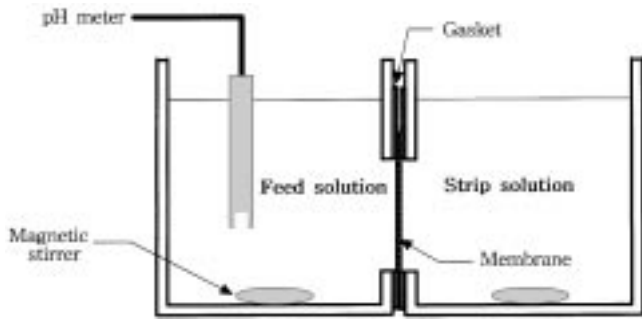


Fig. 4. Apparatus used to perform membrane permeation experiments with flat-sheet SLM.

따라서 평형상수 식 (3)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{k_d [H^+]_w^2}{[HDNNS]_m^2 [DC18C6]_m} \quad (14)$$

즉,

$$\log k_d = \log K + 2\log[HDNNS] + \log[DC18C6] + 2pH \quad (15)$$

식 (15)로부터 DNNS의 농도가 일정하면 분배계수는 DC18C6 농도만의 관계로 나타낼 수 있으며 DC18C6의 농도가 일정할 때는 pH 및 DNNS 농도와의 관계로 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

촉진수송 실험을 위해 Fig. 4와 같이 자체 제작한 장치를 이용하였다. 장치의 재질은 아크릴이며 2실로 구성되었다. 각 실의 용액부피는 200 ml이었으며 두 실은 제조된 막과 gasket으로 분리하였다. 제조된 막의 유효면적은 20 cm²이었고 실험 중 교반속도에 의한 수송 속도(transport rate)에 영향을 주지 않기 위해 약 600 rpm으로 일정하게 교반을 해 주었다. 실험 중 향류수송(counter-transport)에 의한 촉진수송의 변화를 관찰하기 위해 시간 변화에 따른 공급액의 pH를 측정하였다. 또한 시료를 주기적으로 일정량을 추출하여 시간변화에 따른 스트론튬과 칼슘의 거동을 관찰하였다. 미량원소 분석은 ICP로 측정하였다. 본 실험에서는 운반체의 조성변화와 스트론튬과 칼슘의 농도비에 따른 금속이온의 선택적 거동을 관찰하였으며 회수용액의 질산농도에 대한 투과속도 변화를 고찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 액막의 물리적 특성 및 스트론튬 선택 특성

운반체 조성변화에 따른 액막의 비표면적과 기공크기를 Table 2에 나타내었다. 운반체를 함유하지 않은 순수한 지지체만의 비표면적과 기공크기로부터 유기용매와 함께 운반체가 함유된 액막의 경우를 비교하였을 때 본 연구에서 제조한 액막은 지지체 기공내에 운반체가 함침(impregnation)된 형태로 되어 있음을 알 수 있다. 특히 iso propylalcohol에 의해 유기용매와 운반체가 제거된 막의 비표면적과 기공크기는 순수한 지지체만

Table 3. Distribution coefficients for various SLM

SLM with	k_d		$\log k_d$	
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺
0.05 M DC18C6 & 50 mM DNNS	27.2	372.4	1.44	2.57
0.1 M DC18C6 & 50 mM DNNS	100.9	4094	2.01	3.61
12.5 mM DNNS & 0.1 M DC18C6	—	784.7	—	2.89
25 mM DNNS & 0.1 M DC18C6	67.35	16568	1.83	4.22
0.1 M DNNS & 0.1 M DC18C6	2860	101915	3.46	5.01

의 경우와 매우 유사한 값을 나타냄으로써 액막의 미세구조를 명확히 파악할 수 있는 근거가 된다. 또한 DNNS의 농도에 따라 기공크기가 약 7 Å 정도로서 더욱 조밀화되어 액막의 미세구조에 어느정도 영향을 미치는 것으로 판단된다.

운반체 조성에 따른 금속이온 선택특성에 대한 결과를 Table 3에 나타내었다. 금속이온에 대한 분배계수는 이론식 (13)으로부터 구하였다. 왕관형 에테르는 구조적으로 내부공간 크기에 의한 금속이온이 결합하는 현상이므로 반드시 선택정도의 계수가 산출되고 금속이온과는 착염을 형성하게 된다. 막의 선택성을 좌우하는 것은 용질 및 용매에 대한 용해도(solubility)와 확산도(diffusivity)이며 이것은 서로 관련되어 막의 투과도(permeability)에 큰 영향을 미친다. 용질의 용해도 또는 확산도가 용매에 대한 용해도 또는 확산도보다 매우 작으면 금속이온에 대한 액막의 배제율을 증진시키는 요인으로 작용한다. 용해도는 분배계수를 이용하여 나타낼 수 있으며 일반적으로 membrane을 이용한 금속이온의 분배계수 k_d 은 bulk 용액내의 금속이온 농도에 대한 막내의 평형 금속이온 농도로서 정의한다. 따라서 다양한 조성의 액막으로부터 구한 스트론튬과 칼슘의 분배계수 k_d 를 비교함으로써 액막 조성에 따른 스트론튬 선택특성을 명확하게 판단할 수 있었다. 스트론튬의 분배계수가 칼슘의 분배계수에 비해 상대적으로 매우 높은 값을 나타냄으로써 본 연구에서 제조한 액막은 스트론튬에 대해 매우 선택적임을 알 수 있다. 또한 운반체 DC18C6과 DNNS의 농도가 증가할수록 금속이온의 분배계수가 비례적으로 증가하는 경향을 보였다. 따라서 분배계수 값의 결과로 볼 때 DC18C6 0.1 M, DNNS 25 mM 이상의 조성을 갖는 액막에서 스트론튬 선택성이 우수한 것으로 판단되었다.

4-2. 액막에서의 금속이온 이동현상

본 연구에서 제조한 액막에서 수소 농도구배에 따른 구동력을 이용하여 향류 촉진수송(counter facilitated transport)에 의한 이동현상이 유발되는 것에 대한 연구결과를 이미 발표한 바 있다(Fig. 5)[12].

3 N HNO₃을 함유한 회수용액과 pH 6.5-7.0인 공급액 사이에 높은 수소이온 농도구배가 발생하게 되고 이에 따라 수소이온이 공급액측으로 이동함으로써 pH가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이때 수소이온 농도구배를 추진력(driving force)으로 공급액측의 금속이온을 회수용액으로 수송하는 전형적인 향류 촉진수송이 발생된다. 그러나 액막에 의한 금속이온 수송 결과로부터 초기 공급액의 금속이온 농도가 100% 회

Table 2. Physical characteristics of SLM with various condition by BET method

No.	SLM with	Langmuir surface area(m ² /g)	Total pore volume(cc/g)	Average pore size(Å)
1	no DNNS & 0.1 M DC18C6	2139	0.163	12.99
2	50 mM DNNS & 0.1 M DC18C6	2831	0.2253	12.97
3	100 mM DNNS & 0.1 M DC18C6	523.8	0.067	7.534
4	50 mM DNNS & 0.01 M DC18C6	458.1	0.074	7.789
5	50 mM DNNS & 0.3 M DC18C6	1122	0.127	12.85
6	No. 5 after carrier extracted by Iso-propylalcohol	11580	0.786	14.38
7	only CTA	15040	1.319	14.55

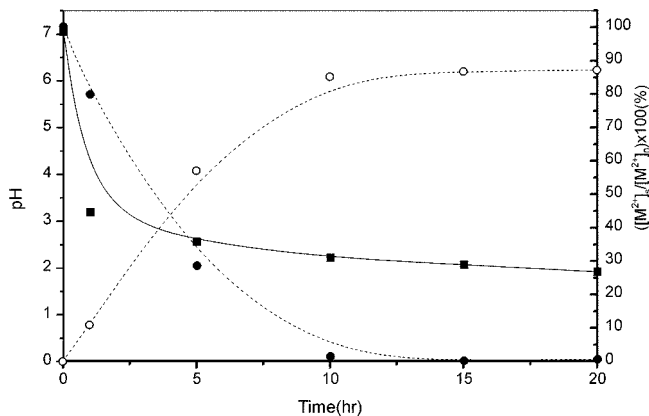


Fig. 5. Profiles of pH and counter facilitated transport of Sr^{2+} through a SLM at 25 mM DNNS and 0.1 M DC18C6. ■: pH profile in strip solution, ●, ○: Sr^{2+} concentration in feed and strip solution[12].

수되지 못하는 것을 알 수 있었다. 즉 초기 공급액 측의 20 ppm 스트론튬에 대한 15시간 이후의 회수용 측의 스트론튬 농도는 17.4 ppm으로서 87%의 회수율을 보였으며 미회수된 스트론튬은 실험에 사용된 액막을 dichloromethane에 용해한 후 용매 추출하여 분석한 결과 2.3 ppm으로 초기 공급액 측의 스트론튬 농도와 거의 일치함을 알 수 있었다. 이것은 액막의 운반체 중 음이온 말단기를 가진 DNNS의 하전에 의해 미량의 금속이온이 액막과 회수용액 계면에 배위되어 있기 때문으로 생각된다.

4-3. 운반체의 영향(carrier effect for selectivity and permeability)

중성 운반체인 DC18C6의 농도변화가 금속이온의 거동에 미치는 영향을 관찰하기 위해 DNNS 농도는 50 mM로 일정하게 하고 DC18C6 농도를 0.01-0.5 M로 변화를 주어 액막을 제조하였다. 제조된 각 액막의 시간 변화에 따른 금속이온 거동을 Fig. 6에 나타내었다.

시간에 따른 금속이온의 지수적인 농도변화가 일차함수를 나타냄으로써 농도변화의 기울기로부터 투과도를 예측하는 이론식 (12)와 상당히 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉, 금속이온의 농도변화의 추이로서 직접적으로 투과도를 계산할 수 있으며 기울기 값으로 제조된 액막의 운반체에 대한 금속이온의 선택성을 판단할 수 있다. 그런데 중성 운반체로 사용된 왕관형 에테르와 같은 거대 고리형 운반체는 전자가 풍부한 내부공간(cavity)를 만들어 거대고리의 직경에 근접한 크기의 금속이

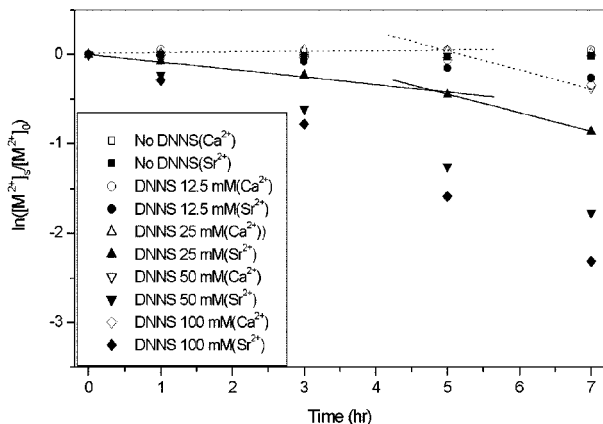


Fig. 6. Semilogarithmic plot of metal ion concentration with the contacting time through SLMs with the various content of DC18C6.

Table 4. Membrane permeability of metal ions with the content of DC18C6 in SLMs at 50 mM DNNS

Content of DC18C6(M)	Permeability($\times 10^{-4}$ cm/sec)	
	for Sr	for Ca
0.01	11.5	9.52
0.05	4.40	0.099
0.1	6.94	0.321
0.3	9.19	0.613
0.5	10.2	2.63

온에 대한 선택적인 결합력으로 착물을 형성한다고 알려져 있다[13]. 특히 Butler의 연구에서 DC18C6은 칼슘이온보다 스트론튬이온과 배위결합에 의해 더욱 강한 복합체(complex)를 형성한다고 발표했다 [5]. 또한 Lehn은 DC18C6에 의한 칼슘과 스트론튬의 착물 생성 상수(formation constant)를 각각 $10^{0.4}$ 와 $10^{3.2}$ 와 같이 산출하여 칼슘(이온반경 100 pm)과 스트론튬(이온반경 118 pm)의 이온반경이 유사함에도 불구하고 DC18C6은 스트론튬에 대해 매우 선택적임을 밝혀냈다[14]. 따라서 본 실험의 결과에서도 알 수 있듯이 DC18C6 농도변화에 따라 점진적으로 금속이온 투과도가 증가하고 있으나 전반적으로 DC18C6 농도증가와 무관하게 스트론튬과 칼슘이온의 투과도가 거의 일정한 차이를 유지하고 있는 것으로 나타났다(Table 4).

그러나 DC18C6을 거의 함유하지 않은(0.01 M) 액막의 경우에서 두 금속이온의 투과도가 현저히 높고 투과도 차이가 거의 없는 것으로 나타났는데 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 중성운반체인 DC18C6이 존재하지 않으면 스트론튬과 칼슘의 두 금속이온이 음이온 말단기를 가지고 있는 DNNS에 의해서만 수송되므로, 회수용액과 공급액의 높은 수소이온 농도차에 의해 촉진수송이 발생되어 빠른 투과도를 나타낸다. 그러나 DC18C6이 첨가되면 두 금속이온의 선택성에 관여하게 되고 따라서 DNNS와 상호 경쟁적 관계로부터 보완적 관계로 유지되며 금속이온을 선택적으로 수송시킨다고 볼 수 있다. 즉, DNNS는 금속이온의 투과도에 직접적인 영향을 미치며 DC18C6은 금속이온의 투과도에 직접적으로 관여하기보다는 선택성을 결정한다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 7과 Table 5에서 더욱 분명하게 알 수 있다.

Fig. 7은 산성 운반체인 DNNS의 농도변화가 금속이온의 거동에 미치는 영향을 관찰하기 위한 것이다. 이때 사용한 액막은 DC18C6의 농도는 0.1 M로 일정하게 하고 DNNS 농도를 0-0.1 M로 변화를 주어 제조하였으며 각각의 액막에 대해 시간 변화에 따른 금속이온 거동을 관찰하고 DNNS 농도변화에 따른 금속이온 투과도를 나타내었다. DC18C6

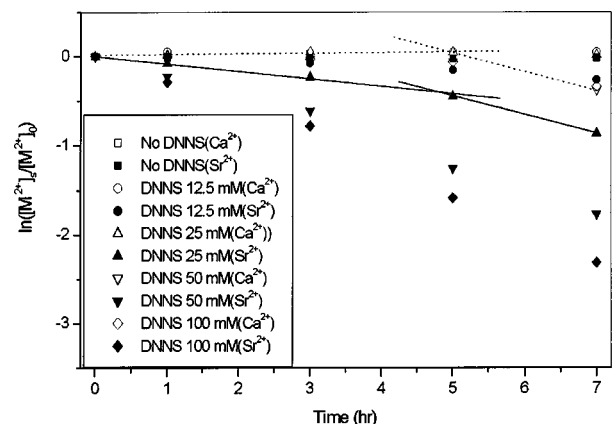


Fig. 7. Semilogarithmic plot of metal ion concentration with the contacting time through SLMs with the various content of DNNS.

Table 5. Membrane permeability of metal ions with the content of DC18C6 in SLMs at 0.1 M DC18C6

Content of DNNS(mM)	Permeability($\times 10^{-4}$ cm/sec)	
	for Sr	for Ca
0	0.056	0.0069
12.5	1.07	0.0744
25	3.33	0.0217
50	6.94	0.321
100	9.20	0.538

의 경우에서와 마찬가지로 시간에 따른 금속이온의 지수적인 농도변화가 일차함수를 나타냄으로써 농도변화의 기울기로부터 투과도를 예측할 수 있었다. 또한 Table 5로부터 DNNS의 농도가 증가할수록 스트론튬의 투과도는 현저히 증가하는 반면 칼슘의 투과도는 거의 증가하지 않는 것을 알 수 있는데 이것은 DNNS 농도의 증가가 금속이온의 투과도에 큰 영향을 미치지 않지만 DC18C6의 존재(0.1 M)로 인해 칼슘의 투과를 억제하고 있는 것으로 판단된다. 특히 DNNS가 함유되지 않은 액막에서 금속이온의 투과가 거의 이루어지지 않고 있는데 이것은 DC18C6에서의 결과를 뒷받침 해주고 있다. 즉 DNNS와 DC18C6은 상호 유기적인 관계로서 DNNS는 투과속도에 지배적인 영향을 미치며 DC18C6은 금속이온의 선택성을 결정하는 인자로 작용하는 것으로 생각된다. 이것은 분배계수 실험에서 얻어진 결과와 매우 일치하고 있음을 보여준다. 따라서 액막을 통한 투과가 단지 확산에 의해서 결정되며 경계층 현상은 무시될 수 있음을 나타낸다. 즉, 액막에서의 투과도가 분배계수와 비례관계를 나타냄으로써 $P=k_d \cdot D_m/l$ 와 같이 이론적 고찰과 실험 결과가 정확히 일치하고 있는 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 6과 7의 결과에서 나타난 것처럼 DC18C6과 DNNS의 농도가 증가할수록 반응시간이 5시간 이상 지속됨에 따라 액막을 통한 칼슘이온 투과도가 비선형적으로 증가함을 보였는데 이것은 액막의 표면층에 존재하는 운반체가 액막으로부터 이탈됨과 동시에 액막 내부에 미세 균열(micro-pin-hole)이 생성되기 때문으로 사료된다. 즉, DC18C6 0.1 M, DNNS 50 mM 이상의 농도에서 액막은 운반체의 안정성(stability)이 현저히 저하되는 것을 볼 수 있다. Cussler[15]가 밝힌 함침형 액막의 불안정성(instability)인자 중 수용액상에서 운반체의 화학적 불안정에 따른 운반체 유실(carrier loss)과 높은 수소이온 농도구배로 인해 공급액과 회수용액 사이에서 40 기압 이상의 삼투압 차가 발생되고 지지체 기공밖으로 유기용매와 운반체를 강제 배출시키는 삼투 불균형(osmotic imbalance)에 기인한다고 할 수 있다. 따라서 스트론튬에 대한 높은 선택성 및 투과도를 나타냄과 동시에 일정 반응시간 동안 액막의 안정성을 유지하기 위한 운반체의 최적 농도는 DC18C6 0.1 M과 DNNS 25 mM인 것으로 생각된다. 이상과 같은 결과를 토대로 반응시간을 7시간으로 균일하게 한 후 최적 조성의 액막을 이용하여 동일한 농도의 칼슘함유 스트론튬 모의용액으로부터 93.3%의 스트론튬 제거율을 얻을 수 있었다.

4.4. 질산 농도의 영향

회수용액의 질산 농도가 금속이온 농도변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 스트론튬 선택성이 우수하며 장시간 반응수용액상에서 안정한 투과성능을 보였던 25 mM DNNS와 0.1 M DC18C6을 함유한 액막을 사용하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 스트론튬과 칼슘이온의 투과도가 1 N과 3 N 질산을 함유한 회수용액에서 거의 변화하지 않고 있음을 알 수 있는데 이것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 이론식 (12)로부터 예견할 수 있는 바와 같이 금속이온의 투과도는 공급액 측의 초기 금속이온 농도에 지배적이므로 비록 촉진수송의 추진력은 수소이온 농도구배에 의해 결정되지만 금속이온의 투과도는 촉진수송의 추진력을 유발하는 이상적인 농도범위에서 수소이온 농도구배에 종속

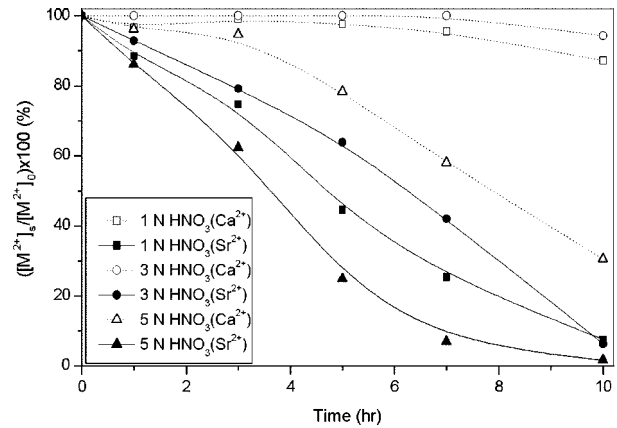


Fig. 8. Selective removal of Sr^{2+} in the feed solution containing Ca^{2+} with the various content of HNO_3 in the strip solution through SLMs at 25 mM DNNS and 0.1 M DC18C6.

적이지 않음을 시사한다. 그러나 5 N 질산용액을 사용하였을 경우에 칼슘이온의 투과도가 급격히 증가하였는데 이것은 과도한 질산농도로 인해 이미 언급한 운반체 유실, 삼투 불균형과 같은 액막의 불안정성을 촉진하게 되고 이에 따라 액막 균열에 기인한 것으로 생각된다.

4.5. 칼슘 농도의 영향

일반적으로 스트론튬을 함유한 환경시료의 대부분은 칼슘이 다량 포함되어 있는 해수와 토양으로 알려져 있다. 해수의 경우에는 스트론튬에 대한 칼슘의 함량비가 약 13 ppm 대비 400 ppm으로 알려져 있으나 지역에 따라 다양한 분포를 이루고 있으며 토양은 지질에 따라 그 함량의 차이가 크기 때문에 일정한 분포를 예견하기 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 모의 용액의 칼슘이온 농도를 다양하게 변화시켜 칼슘 농도가 스트론튬의 선택성에 미치는 영향을 관찰하였다. 이때 사용된 액막은 DC18C6 0.1 M과 DNNS 25 mM을 함침시킨 것으로서 Table 6에 스트론튬에 대한 칼슘 농도변화에 따른 투과도를 나타내었다. 전반적으로 스트론튬에 대한 칼슘의 농도비가 1 : 5-1 : 50에서 비교적 안정한 투과속도에서 스트론튬을 선택적으로 분리할 수 있었다. 또한 스트론튬에 대한 칼슘의 농도가 50배일 때 두 금속이온의 투과도차가 가장 현저했으며 최대의 스트론튬 투과도를 나타냈다. 즉, 칼슘에 대한 스트론튬의 농도가 1 : 50일 경우에 액막에 의한 반응에서 스트론튬에 대해 매우 선택적임을 알 수 있다. 칼슘의 농도비가 증가할수록 칼슘과 스트론튬 투과도 모두 약간씩 감소하는 경향을 보였는데 이것은 공급액 내의 높은 농도의 칼슘이온이 액막계면으로 증가되어 스트론튬 이온수송의 방해요인으로 작용하여 투과를 저하시키는 것으로 사료된다. 그러나 전반적으로 스트론튬이 선택적으로 투과되기 위한 스트론튬과 칼슘의 투과도 차의 오차범위(2% 이내)가 칼슘농도 증가에 대해 매우 작음을 알 수 있

Table 6. Membrane permeability of metal ions with the ratio of Ca^{2+} to Sr^{2+} through SLMs at 25 mM DNNS and 0.1 M DC18C6

Ratio of Sr to Ca in feed solution	Permeability(cm/sec)	
	for Sr	for Ca
1 : 1	6.94×10^{-4}	3.21×10^{-5}
1 : 5	1.51×10^{-3}	8.60×10^{-5}
1 : 25	1.01×10^{-3}	2.15×10^{-5}
1 : 50	1.26×10^{-3}	2.73×10^{-5}
1 : 100	3.91×10^{-4}	2.37×10^{-6}

다. 이것으로 칼슘이온 농도의 증가가 액막을 통한 스트론튬의 선택적 투과에 지배적 요인으로 작용하지 않는다고 사료된다.

5. 결 론

칼슘을 함유한 용액으로부터 스트론튬을 선택적으로 제거하기 위해 crown ether를 사용한 합침형 액막을 제조하였으며 액막에 대한 금속이온 분리기작의 이론적 고찰 및 실험결과를 통한 투과도와 분배계수 및 선택도를 도출하여 다음과 같은 분리특성에 대한 결론을 얻을 수 있었다. 즉, 스트론튬이온에 대한 액막의 선택적 분리는 회수용액의 산농도에 대한 수소이온 농도구배를 추진력으로 액막에 합침된 운반체에 의한 향류 촉진수송(counter facilitated transport)현상에 지배되는 것으로 판단된다. 또한 이론식 (12)로부터 예측할 수 있는 바와 같이 금속이온의 투과도는 공급액 측의 초기 금속이온 농도에 지배적이므로 비록 촉진수송의 추진력은 수소이온 농도구배에 의해 결정되지만 금속이온의 투과도는 촉진수송의 추진력을 유발하는 회수용액의 산농도 1-3 N 범위에서 수소이온 농도구배에 종속적이지 않는 것으로 생각된다. 그러나 회수용액의 산농도가 5 N 이상의 고농도에서는 지지체에 합침된 운반체의 급격한 유실로 인해 액막의 안정도가 현저히 저하되고 이로 인해 원활한 촉진 수송이 이루어지지 못하는 것으로 나타났다. 또한 중성 운반체인 DC18C6가 스트론튬의 선택성에 미치는 영향은 매우 크지만 금속이온의 투과속도를 결정하는 인자는 산성 운반체로 사용된 DNNS인 것으로 사료된다. 따라서 본 연구로부터 제조된 합침형 액막이 금속이온에 대한 높은 투과도와 안정한 스트론튬 선택성을 갖기 위해서는 운반체로 사용된 DC18C6와 DNNS의 농도가 각각 0.1 M과 25 mM일 경우에 최적임을 알 수 있었으며 이로부터 93.3%의 상대적 스트론튬 제거율을 얻을 수 있었다. 또한 공급용액에 함유된 칼슘농도의 변화가 액막에 대한 스트론튬의 투과속도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 특히 스트론튬에 대한 칼슘의 농도비가 1 : 5-1 : 50에서 비교적 안정한 투과속도에서 스트론튬을 선택적으로 분리할 수 있었다. 즉, 본 연구에서 제조된 액막을 칼슘을 함유한 환경시료에 적용함으로써 스트론튬을 선택적으로 분리함과 동시에 높은 제거율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업과 교육부 BK21의 광주과학기술원 화공사업단의 부분지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Miyauchi, T.: U.S. Patent, 4,051,230(1977).
2. Baker, R. W., Tuttle, M. E., Kelly, D. J. and Lonsdale, H. K.: *J. of Membrane Sci.*, **2**, 213(1977).
3. Mulder, M.: "Basic Principles of Membrane Technology," Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 340(1996).
4. Valentova, Z., Vanura, P. and Makrlík, E.: *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.*, **204**(1-2), 45(1997).
5. Bulter, F. E.: *Anal. Chem.*, **35**(13), 2069(1963).
6. Danesi, P. R.: *Sep. Sci. and Technol.*, **19**, 857(1984-5).
7. Volchok, H. and De planque(Eds), G.: EML Procedure Manual, Report HASL-300 26th end, Environmental Measurement Laboratory, New York(1983).
8. Boni, A. L.: *Anal. Chem.*, **35**, 744(1963).
9. Habata, Y. and Akabori, S.: *Coord. Chem. Reviews*, **148**, 97(1996).
10. Danesi, P. R., Horwitz, et al.: *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 201(1981).
11. Sugira, M. and Kikkawa, M.: *J. of Membrane Sci.*, **42**, 47(1989).
12. Lee, C. W., Hong, K. H., Lee, M. H., Cho, Y. H., Choi, G. S., Choi, Y. W. and Moon, S. H.: *J. Radioanalytical and Nuclear Chem.*, **243**(3), 767(2000).
13. The Merck Index, 11th Ed., No. 2605(1989).
14. Lehn, J. M.: "Design of Organic Complexing Agents, Strategies Towards Properties," *Struct. Bonding*, **16**, 1(1973).
15. Baker, R. W., Cussler, E. L., Eykamp, W., Koros, W. J., Riley, R. L. and Strathmann, H.: "Membrane Separation Systems," NOYES data Co., **2**, 242(1991).