

음이온교환수지를 이용한 백금족 금속의 분리 및 정제 연구(I)

- 상용 강염기성 음이온 교환수지의 흡착연구 -

김유선, 이성호, 안도희, 김광락, 백승우, 강희석, 이한수, 정홍석

한국원자력연구소

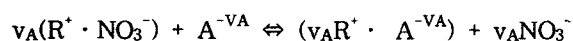
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

고준위 방사성 액체폐기물에서 얻어지는 백금족 금속(Pd, Rh, Ru) 들의 분리 및 정제방법으로 강염기성 음이온교환수지를 사용하여본 결과 상용 수지중에서 Dowex 1 x 8 이 IRN-78 에 비하여 저 농도의 질산 농도에서 Pd(II) 의 분리 및 정제시 우수한 흡착성을 보여 주었 으며 Rh(III) 의 흡착은 Pd(II) 의 것보다 훨씬 낮은 값을 보여 주었다. 이 수지들의 백금족 금속에 대한 흡착성을 문헌에 보고된 실험 결과들과 비교 검토하여 본 바 이온 그룹으로 3급 및 4급 Benzimidazole 을 가지는 수지에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타 내었다. 따라서 실용성이 큰 강염기성 음이온수지로서는 Benzimidazole과 같은 혼합 아민 그룹을 지닌 수지가 가장 적합할 것으로 전망되었다

1. 서 론

고준위 방사성 액체폐기물에 존재하는 Pd, Rh, Ru 등의 백금족 금속들은 실용성이 큰 것으로 알려지고 있으며 여러가지 분리 및 정제기술이 연구 개발 되고있다 [1, 2]. 본 연구에서는 이들 방법중에서 여러 방면에서 관심이 집중 되고있는 음이온 교환수지(Anion Exchanger)을 이용하는 방법에 관하여 연구를 수행하였다. 사용후 핵연료중 백금금속의 회수를위하여 강한 질산용액으로 반응이 진행됨으로 백금족금속들은 이 상태에서 질산기를 함유하는 콤플렉스(Complex)를 만들어 존재하게 되며 음이온교환 수지는 이러한 음이온 콤플렉스와 이온 교환반응을 일으켜 다음과 같이 백금족 금속이 이온교환수지에 흡착된다.



여기서 R^+ , A , v_A 는 각각 고정된 이온그룹, 대상이온(음이온콤플렉스) 및 전자가를 각각 나타낸다.

이와 같은 음이온 교환 반응에서는 수지에 결합되어 있는 이온그룹의 화학구조, 전자구조 및 그들의 수지 분자내에서의 입체적 배치상태들에 따라서 그 반응도에 큰 차이가 있는 것으로 알려지고 있다. 본 연구에서는 이러한 교환 반응을 가장 강하게 일으킬 수 있는 이온 교환수지를 개발하는 것을 주 목적으로 삼고 있으며 우선 강 염기성 음이온교환 수지로서 상용으로 개발 판매되는 것을 선택하여 제 1 단계로 기초 실험을 수행하였다. 백금금속중에서 그 실용성이 큰 것으로 알려진 Pd 및 Rh을 선택하고 음이온 교환수지로서는 Dowex, IRN 제품중에서 강염기성의 것을 선택하였다. 이들 상용 수지들의 흡착 반응성을 종합적으로 검토 실험하고 그 결과를 문헌에 보고되고 있는 자료들과 상호 비교 평가 분석하여 실용성이 큰 음이온 교환수지의 화학구조 즉 이온그룹의 구조를 고찰하고 이 결과를 다음 연구에 반영시켜 실용성이 큰 강력한 강염기성 음이온 교환수지의 개발 연구를 추진하고자 하였다.

2. 흡착실험

시판(市販) 상용 강 염기성 음이온교환수지 2 가지(Dowex 1x8-400, IRN-78) 를 선택하고 그 일정량(1 g)을 0.1~8.0 mol/liter 질산용액과 평형시킨 다음 일정 농도의 Pd 및 Rh 의 질산염 용액 250 ml 를 첨가하여 shaking water bath 에서 일정한 온도(20 ℃, 60 ℃) 를 유지시키면서 교반 혼합시켜 일정한 시간 이온교환 반응을 시킨후 여과시켜 여과 용액 중에 금속의 농도를 ICP Spectroscopy(Jobin Yvon 50P)로 분석하였다. 이 분석 결과를 기초로하여 수지내에 흡착된 금속농도와 용액중의 금속농도를 상호 비교하여 분배 계수 (Distribution Coefficient) 를 다음과 같이 계산하였다 [3].

$$K_d = \frac{\text{금속농도/ 건조수지 g}}{\text{금속농도/ 용액 ml}}$$

3. 결과 및 고찰

음이온 수지의 Pd(II) 에 대한 흡착능력을 상호 비교하기 위하여서 조사한 결과 Fig. 1 에서와 같이 Dowex 1x8-400 이 IRN-78 보다 훨씬 우수한 흡착성을 보여 주고 있다. 이들 수지이온 그룹을 비교하여 본바 표-1 에 나타나듯이 사금 메칠암모늄 그룹으로서 화학구조 자체에서는 차이가 없었다. 따라서 이러한 흡착성의 큰 차이는 수지 분자 자체의 입체적 구조와 그 안에서의 이온그룹의 입체적 배치 상태에 차이에 기인하는 것으로 고찰되었다. 문헌에 소개 되어있는 data 들과 비교 검토한 결과에서도 이러한 현상들이 관찰되었으며 표-1 에 보여 주고있는 IRA-900 의 흡착성 (Fig. 4 참고) 이 이들 수지 보다 낮은 것이 이러한 예에 속한다고 볼수있었다. Fig. 2 와 같이 Pd(II) 의 흡착은 Rh(III) 의 것보다 훨씬

큰 값을 나타내주고 있으며 이들 결과는 이들 금속이 형성하고있는 음이온 콤플렉스의 전기음성도의 차이에 따라서 나타나는 것으로 관찰된다. 이러한 결과는 다른 이온교환수지를 사용한 예에서도 관찰된바 있으며 Rh(II)을 분리하는데는 Pd(II) 보다 더 강력한 흡착수지를 사용하여야 한다는 결론이 얻어진다.[3] Fig. 3 에 질산 농도에 따른 흡착력의 차이가 요약 정리 되어있다, 이 결과에 따르면 Pd(II) 의 경우 질산 농도 2~3 mole/liter에서 최고 흡착성을 보여 주고 있는데 이같은 문헌에 소개 되고있는 값에 근접하고 있다.[3] 그러나 질산의 농도가 증가하여 값에 따라서 흡착이 감소하였고 이러한 경향은 이온교환수지의 일반적인 반응성 감소에 기인하는 것이지만 가능한 그 차이를 감소시켜 나감에 강산성으로 존재하는 고준위 방사성 액체폐기물에서의 적용성을 증가시켜 나갈수 있을 것으로 고찰된다.[3, 4] Fig. 4 에 실험결과들을 문헌에 보고 되고있는 Pd(II) 및 Rh(III) 의 흡착실험 결과들을 상호 비교하였다.[4] 실험 결과에 따르면 4 급 암모늄 이온 그룹을 지닌 Dowex 1x8-400, IRN-78, IRA-900 등은 3 급 아민의 이온 그룹을 지니 IRA-93Z 의 것 보다 큰 흡착을 보여 주었고 이 차이는 4 급 과 3 급 아민의 차이에 기인한 것으로 고찰 될 수있었고 이들 상호간에 차이가 나타난 것은 앞서서 언급한바와 같이 이들 고분자화합물 분자내의 입체적 배치상태에 기인하는 것으로 고찰되었다. 아민 그룹이 2 개가 한 분자내에 결합되어있는 즉 Benzimidazole 이온 그룹을 지니고 있는 AR-01 의 경우에는(표-1 참조) 그 흡착성이 Dowex 1x8-400 및 IRN-78 의 것보다 크게 우수하며 그 흡착성이 시간 경과에 따라서 크게 증가된 것으로 분배계수가 $10^3 \sim 10^2$ (liter/kg)으로 관찰되고 있다. 따라서 AR-01의 이온그룹과 유사한 화학 구조를 지니고 있고 그 고분자 화합물의 입체구조가 서로 유사한 것을 개발하여 간단하면 실용성이 큰 이온교환수지가 얻어질 것으로 예견하였다. 이러한 차이는 물론 이온그룹의 화학구조가 아민 그룹이 1 개에서 2 개로 증가된데 주로 기인되는 것으로 고찰되지만 이 방향의 연구가 더 진행되어 가야만 확실한 결론을 얻을 것으로 보여진다. 다음 연구에는 이에 따라서 AR-01 과 유사한 화학구조를 지닌 이온교환수지의 개발에 주력을 경주하겠으며 이 실험에서는 흡착실험과 아울러 탈착 실험을 진행시켜 보고자 계획하고있다.

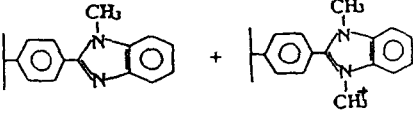
4. 결 론

백금족 금속인 Pd(II) 과 Rh(III)을 흡착하는 능력이 IRN-78 보다 Dowex 1x8-400 의 경우 보다 강하였으며 Pd(II) 이 Rh(III) 의 경우 보다 흡착이 더 잘되었다. 이들 수지들의 흡착력을 향상시켜 나가는 방법으로는 한 분자에 두개의 아민 그룹을 지닌 즉 Benzimidazole 형 이온을 지닌 이온교환수지를 개발하는 것이 유망할 것으로 평가 분석되었다.

참고문헌

1. K. Naito et al., " Recovery and Mutual Separation of Noble Metals from the Simulated Insoluble Residue of Spent Fuel" , J. Nuclear Materials, 184, P 30~38 (1991).
2. Y. Kondo et al., " Development of Partitioning Method, Recovery and Utilization of Useful Elements in Spent Fuel" , JAERI-M-91-47 (1991).
3. J. R. Foris and R. F. Buchum, "Anion Characteristics of Elements in Nitric Acid and Nitrate Solution and Application in Trace Element Analysis" , ANL-6811(July,1964).
4. Y.Z. Wei, M. Kumagi and Y. Takashima, "Adsorption and Elution Behavior of Platinum Group Metals in Nitric Acid Medium" , Proceeding of IEX 96, P 174~181, Royal Society of Chemistry(July, 1996)

표 1 음이온 교환수지의 특성

음이온교환수지	이온그룹
- IRN-78	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \text{ OH}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
- Dowex 1x8-400	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \text{ Cl}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
- AR-01	
- IRA-93ZU	- N(CH ₃) ₂
- IRA-900	- N ⁺ (CH ₃) ₃

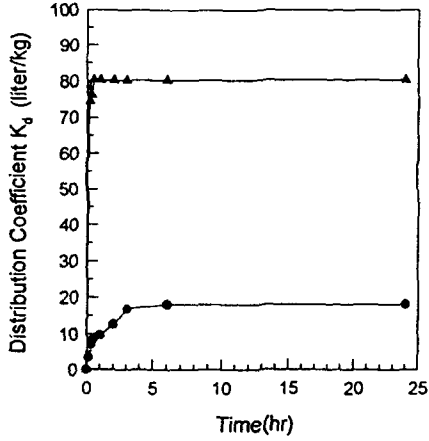


Figure 1. Adsorption rate of Pd(II) on anion-exchangers
 [HNO_3 : 0.1 kmol/m^3 , temperature: 20°C , ● :
 IRN-78, ▲ : DOWEX 1X8-400]

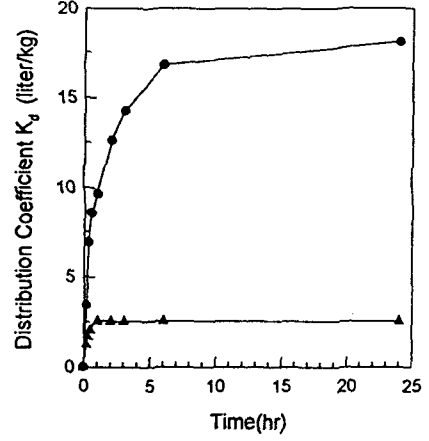


Figure 2. Adsorption rate of platinum metals on IRN-78 resin
 [HNO_3 : 0.1 kmol/m^3 , temperature: 20°C , ● : Pd(I)
 ▲ : Rh(III)]

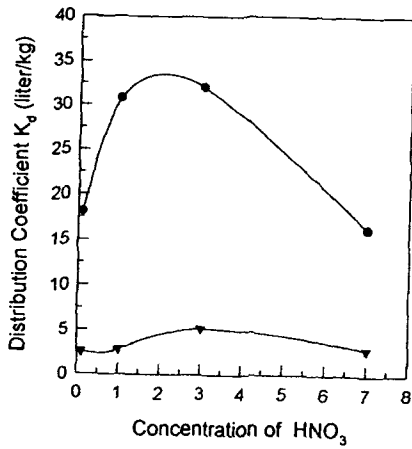


Figure 3. Adsorption of Platinum metals from nitric acid solution
 on IRN-78 [temperature: 20°C , time: 24 hr, ● : Pd(II),
 ▼ : Rh(III)]

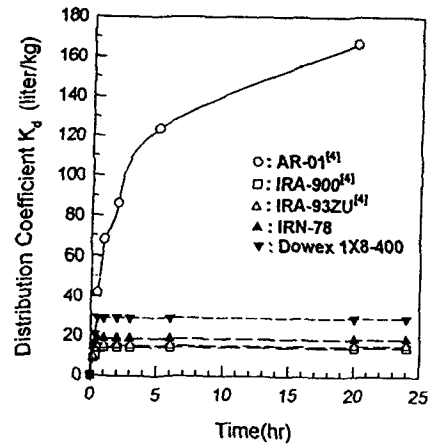


Figure 4. Adsorption rate of Pd(II) on anion-exchangers
 [HNO_3 : 6 kmol/m^3 , temperature: 60°C]