

이트륨화합물 침전 제조 공정상 용액 재사용에 대한 연구

권영식* · 김동수 · 정원주

*수원과학대학 환경정보과, 이화여자대학교 환경학과

Studies on the Reuse of Reaction Solution for the Precipitating Process of Yttrium Compound

Young-Shik Kwon* · Dong-Su Kim · Won-Joo Jung

*Suwon Science College, Division of Environmental Engineering

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

I. 서 론

균일입도 초미분을 제조하기 위한 균일침전법에 대한 실험실적 기초 연구는 활발히 진행되고 있으나 상업화를 위한 대량 생산, 또는 연속 생산에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 다만, 요소를 사용한 균일침전법으로 이트륨화합물을 연속 생성시킬 수 있는 방안이 제시된 바 있으며, 이를 근거로 소규모 연속 제조 실험이 수행된 바 있다. 그러나, 이러한 연구 과정에서 반응 후 잔존하는 미반응 요소의 재사용이 전혀 고려되지 않고 있어 환경오염 및 경제적인 측면에서 많은 문제점을 내포하고 있다. 즉, 요소와 같은 균일 침전제는 상온에서 느린 분해반응으로 인해 반응온도인 95°C에서 약 30 분 이내에 원활하게 침전반응을 진행시키기 위해서는 균일침전에 필요한 화학적 당량의 약 50~100 배 정도의 과잉량을 반응 초기에 투입해야 하므로 반응 완료 후 초기 투입량의 95% 이상이 미분해 상태로 반응 용액 중에 남게되어, 이를 그냥 폐기할 경우 경제적으로 막대한 손실을 초래하게 된다. 또한, 요소는 유기물로서 하천의 부영양화 및 생태계의 오염을 유발할 수 있는 물질이므로 반응 용액을 그대로 폐기할 경우 심각한 수질 환경 오염을 일으킬 수 있다. 따라서, 균일침전 반응 후 잔존하게 되는 미분해 침전제인 요소를 회수하여 재사용하는 것은 균일침전법의 상업화에 있어 경제적, 그리고 환경적 측면에서 시급히 해결되어야 할 문제라고 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 이트륨을 금속이온으로 하고 요소를 침전제로 사용한 균일침전법에서 반응 후 남는 과잉의 요소를 공정에 순환 재사용하는 방안에 대한 기초연구를 수행하였으며, 이의 결과는 환경오염의 방지와 더불어 폐기물의 재사용에 의한 경제적 효과 발생 측면에서 중요한 자료로서 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료 및 장비

본 연구에서 사용한 실험 재료들은 시약급 질산이트륨 ($Y(NO_3)_3$, Strem Chemicals Co.), 시약급 요소 ($CO(NH_2)_2$, Fisher Co.), 그리고 pH 조절용 시약급 HNO_3 및 NH_4OH 이었다. 이트륨의 저장용액은 증류수에 질산이트륨을 용해시켜 그 농도가 약 4.5~5.0 M 범위가 되도록 만든 다음, 이를 적절한 농도범위로 희석하여 사용하였다. 용액중의 이트륨의 정확한 농도는 EDTA 적정법으로 정량하였다. 즉, 반응용액을 적절한 비율로 희석한 후 이를 0.001 M의 EDTA 용액으로 적정하여 이트륨 농도를 파악하였다. 지시약으로는 Xylene Orange를 사용하였으며 적정 중 용액의 pH를 일정하게 유지하기 위해 초산나트륨 및 초산을 1:1의 당량비로 섞은 완충용액을 사용하였다.

요소는 60.06 g 을 정확히 취해 이를 증류수에 용해시켜 1000 mL의 용액으로 조제하여 (1 M 용액) 침전반응에 사용하였다. 요소는 낮은 온도의 수용액에서도 미량이나마 분해하므로 제조한 요소 용액의 농도변화를 방지하기 위해 5°C로 조절된 냉장고에 보관하였으며 보관 기간이 7 일을 초과하지 않도록 하였다. 침전반응을 위한 반응용기로는 내경 20 mm, 그리고 높이 200 mm인 시험관을 사용하였으며 반응온도를 $\pm 1^\circ C$ 이내로 유지하기 위해 항온조를 사용하였다.

2. 침전반응

이트륨화합물을 생성하는 침전반응을 시키기 위해 우선 질산이트륨 저장용액을 증류수로 희석하여 0.01 M 농도로 조절하였으며 이를 1 M의 요소용액과 반응시켰다. Whatman No.41 여과지를 통과시킨 각 용액을 25 mL씩 취해 시험관에 주입한 후 이를 항온조에 담그었다. 항온조의 온도는 요소 분해 반응이 활발히 진행되는 95°C로 조절하였으며 반응시간은 10 분으로 하였다. 반응 초기 pH는 약 4였으며 침전반응이 진행되는 동안의 pH는 6 정도의 값을 보였다. 그리고, 반응이 종료된 후의 용액의 pH는 약 7~8 정도인 것으로 관찰되었다. 침전형성 반응을 거친 반응용액은 원심분리기를 이용해 침전물을 회수한 다음, 에탄올에 3 회 세척 후 100°C로 유지된 오븐에서 24 시간 건조시켰으며 분리된 용액은 차후 실험을 위해 5°C에서 냉장 보관하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 과잉요소의 단순 재사용

균일침전 반응 후 용액 중에 잔존하게 되는 과잉의 요소를 재사용하는 방안으로 가장 간단한 방법은 특별한 처리 없이 반응 용액 중에 미분해 상태로 남아있는 요소를 침전반응

에 단순 재사용하는 방법이다. 따라서 이 방법의 적용가능성을 검토하기 위해 다음과 같은 단순 재사용에 관한 실험을 수행하였다. 0.01 M의 이트륨 용액과 1 M의 요소용액을 95°C의 온도에서 10 분간 1 차로 반응시킨 다음, 고액분리를 통해 과잉의 요소가 용해되어 있는 반응용액을 침전물로부터 분리 회수한 후 이 용액에 다시 회수 용액과 동일한 부피의 0.01 M 이트륨 용액을 첨가하여 2 차 반응을 진행시켰다. 이와 동일한 방식으로 3 차 및 4 차 침전반응을 진행시켰다. 이와 같이 요소 용액을 반복 사용함에도 불구하고 4 차에 걸친 반응에 있어 모두 유사한 수준의 균일입도 침전을 얻을 수 있다면 침전반응 후 잔존하는 과잉의 요소를 단순 재사용하는 것이 가능할 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 1은 상기 4 차에 걸친 침전반응에서 형성된 이트륨화합물 입자들의 TEM 분석 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이, 1 차 반응에서 얻어진 침전물은 균일한 입도의 초미분의 형상을 보이고 있으나 요소 용액의 재사용의 횟수가 증가할수록 생성되는 침전물의 형태는 응집된 불규칙한 형상의 큰 입자로 변형되는 것으로 관찰되었다. 따라서, 균일한 입도의 초미분 침전물을 얻기 위한 균일침전법에서 과잉 요소를 단순 재사용하는 것은 적절한 방안이 아님을 파악할 수 있었다.

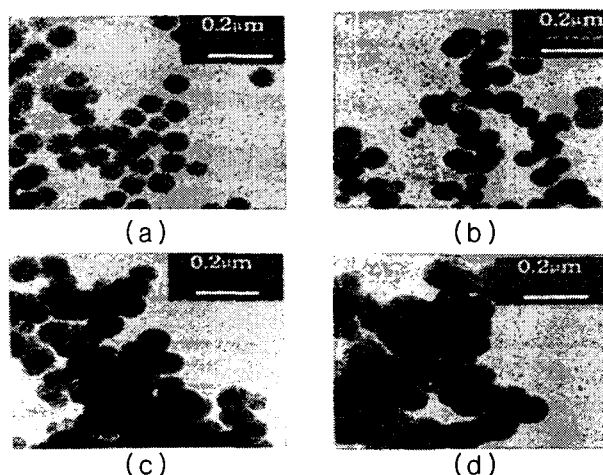


Fig. 1. TEM micrographs of yttrium compound particles produced by simply recycling excessive urea for different number of recycling ; (a) 0 time, (b) 1st time, (c) 2nd times, (d) 3rd times.

Fig. 2는 요소용액의 재사용 횟수에 따른 이트륨화합물 입자의 Electrokinetic Potential의 변화를 나타낸 것으로서 반응용액을 단순 재사용함에 따라 침전물의 Potential의 절대값은 점차 감소함을 알 수 있다. 이러한 과잉의 요소용액의 재사용에 따른 입자의 Potential의 변화는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 침전반응이 진행된 후 반응 용액 중에는 이트륨 1 mol 침전시 각각 3 mol의 NH_4^+ 와 NO_3^- 이온이 생성되게 된다. 따라서, 반응 용액을 아무런 처리 없이 재사용하게 되면 용액 중에 NH_4^+ 및 NO_3^- 이온이 계속 축적되어 그 농도

가 높아지며, 이의 결과로 침전 입자와 용액의 계면 사이에서 전기이중층의 압축 현상이 일어나 입자의 Electokinetic Potential이 감소하게 되는 것으로 생각할 수 있다. 이렇게 Electrokinetic Potential이 감소하게 된 입자들은 상호간 정전기적 반발력이 약해짐으로 인해 응집하려는 경향이 강해지게 되고, 또한 이런 상황에서 성장하므로 Fig. 1 의 (c), 혹은 (d)에서 보는 바와 같이 조대해진 침전입자가 생성되는 것으로 고려할 수 있다.

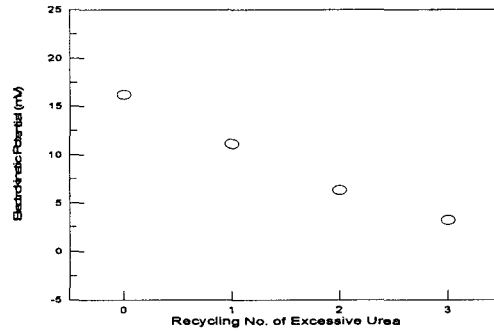


Fig. 2. Variation of the electrokinetic potential of yttrium compound precipitate according to the number of recycling time of excessive urea.

2. 반응 용액 중 NH_4^+ 및 NO_3^- 이온 제거 방안

침전 반응 후 잔존하는 과잉의 요소를 단순 재사용하는 것은 침전물의 응집을 초래하여 균일입도의 초미분을 얻는데 적절하지 못하므로 요소 용액을 재사용하기 전에 용액 중에 1 차 침전 반응의 결과로 생성된 NH_4^+ 및 NO_3^- 이온을 제거하는 방안이 고려되어야 한다. 그런데, 이들 이온을 다른 종류의 이온, 또는 착이온 등으로 대체하는 것은 이온의 종류만 바뀔 뿐 이온 농도에 있어서는 변화가 없으므로 반응 용액을 단순 재사용하는 경우와 동일한 결과를 보일 것으로 예측할 수 있다. 따라서, 이를 해결하기 위해서는 양이온인 NH_4^+ 는 H^+ 이온으로, 그리고 음이온인 NO_3^- 는 OH^- 이온으로 대체한 후 용액 중에 새로 생성된 H^+ 및 OH^- 이온이 상호 반응하여 H_2O 로 전환되게 하는 것이 유일한 방안이라 사료되어진다. 이와 같은 이온 교환 조작을 가능하게 하는 방법으로는 이온교환법과 용매추출법 등을 생각할 수 있는 바, 이들 방법 중 용매추출법의 경우 용매의 일부가 반응 용액 중에 용해될 수 있고 조작이 복잡하다는 단점들이 있는 반면, 이온교환법은 상대적으로 조작이 간단하고 다양한 종류의 양이온 및 음이온 교환수지가 있다는 점을 고려할 때 이온교환법이 보다 적절한 방법이라 판단할 수 있다.

Fig. 3은 1 차 침전반응을 거친 반응 용액을 각각 450 mm의 양이온 및 음이온 교환수지관을 통과시킨 다음 95°C에서 0.01 M 이트륨 용액과 10 분간 반응시킨 후 생성된 이트륨 화합물 입자 및 역시 동일한 조작을 150 mm의 관들을 이용하여 수행한 후 형성된 이트륨 화합물 입자의 TEM 분석 결과를 제시한 것이다. 우선 150 mm의 관을 이용한 경우를 살

펴보면, 상기 과잉 요소를 단순 재사용했을 때와 비교하여 전반적으로 입자의 응집이 상당히 감소되었을 뿐 아니라 입자의 크기도 상대적으로 작아졌음을 알 수 있다. 이러한 현상은 관의 길이가 450 mm로 증가하였을 경우 더욱 두드러지게 나타나는 바, 즉 이 경우는 과잉 요소 용액으로부터 1 차 침전반응시 용액 중에 형성된 NH_4^+ 및 NO_3^- 이온이 이온 교환수지를 통과하는 과정에서 충분히 제거됨으로써 용액의 이온강도에 영향을 미치지 않은 상태에서 균일침전 반응이 일어난 결과로 사료된다.

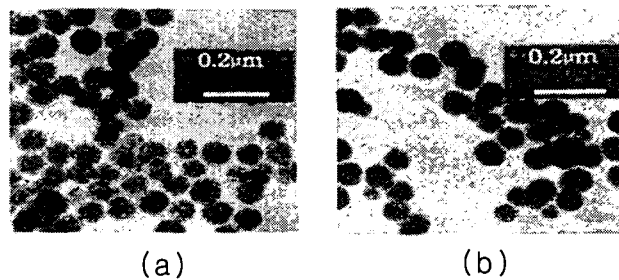


Fig. 3. TEM micrographs of yttrium compound particles produced by recycling excessive urea after treatment with (a) 450 mm ion exchange columns and (b) 150 mm ion exchange columns.

참고문헌

- 1) Hiroshi, M. and Toshihiko, S. : Classification Ultra Fine Powder by A New Pneumatic Type Classifier, Powder Technology, Vol. 131, pp. 71-79, (2003)
- 2) Jinkwan J. and Shinhoo, K. : Effect of Ultra-fine Powders on The Microstructure, Acta Materialia Vol. 52, pp. 1379-1386, (2004)
- 3) D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, A. Brioude, and J. Mugnier : Synthesis and Characterization of Sol-gel Derived $\text{Y}_3\text{BO}_6 : \text{Eu}^{3+}$ Powders and Films, Optical Materials, Vol. 24, pp. 35-41, (2003)