

HCl 용액에서의 중금속 이온, Cd^{2+} - Cr^{3+} - Pb^{2+} 의 흡착 특성

박원우 · 이봉현* · 박흥재** · 이성욱***
부산전문대학교 공업화학과, *부산대학교 화학과,
인제대학교 환경학과, *화학 시험 검사소
(1996년 9월 19일 접수)

Adsorption Property of Heavy Metal Ion, Cd^{2+} - Cr^{3+} - Pb^{2+} in HCl Solution

Won-Woo Park, Bong-Hun Lee*, Heung-Jai Park**, and Sung-Ug Lee***

Dept. of Industrial Chemistry, Pusan Junior College, Pusan 616-737

*Dept. of Chemistry, Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

**Dept. of Environmental Science, Inje Univ., Kimhae 621-749, Korea

***Chemical Inspection and Testing Institute Pusan

(Manuscript received 19 September 1996)

Cation exchange distribution coefficients of poly(dithiocarbamate) were presented for Cd^{2+} , Cr^{3+} , and Pb^{2+} in HCl. The distribution coefficients were determined by using the batch method. Based on these distribution data, the separation possibilities of the heavy metal ions were discussed.

The distribution coefficients of three heavy metal ions on dithiocarbamate resin were decreased as HCl concentrations were increased. The selective separation of Cr^{3+} and Cd^{2+} was possible by using 0.1M HCl in dithiocarbamate resin and the reproducibility test showed that the average absorptivity of resin was 90% in the case of Cd^{2+} ion by the column method.

Key words : distribution coefficient, heavy metal ion, separation property

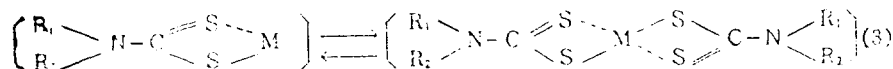
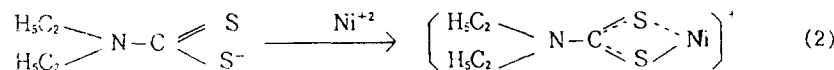
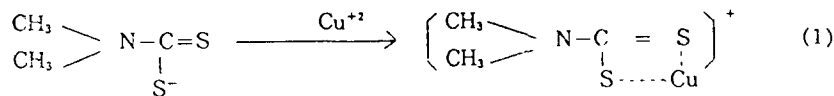
1. 서 론

Siggia 등(1974)은 poly(dithiocarbamate) 합성 고분자를 모체로 한 중금속 이온에 대하여 높은 결합 안정도를 가져 선택적 배위자로 작용한다고 보고된 dithiocarbamate resin(Barnes 등, 1979)은 일. 이차 amine을 염기성 조건에서 CS_2 와 반응시켜 많은 금속과 용이하게 complex를 형성하므로 이 반응을 이용하여 금속을 비색 정량 하는 방법을 연구 보고한 바 있다(Kopp, 1973 ; Umbreit, 1961 ; Wahba 등, 1971).

Dithiocarbamate 화합물중 일반적으로 알려진 화합물은 dimethyl- 혹은 dimethylamine dithiocarbamate로서 이 화합물은 (1)식에서 처

럼 Cu-dimethyl dithiocarbamate complex의 구조가 사원 환이며 이와 같은 sulfur-chelate 화합물이 아주 안정하다는 Desking의 연구 결과(1958) 및 (2)식 처럼 생성된 Ni-diethyl dithiocarbamate complex가 사원환 구조를 가진다는 Shugan의 결과보고(1960) 등을 보아 dithiocarbamate 화합물에서는 1:1 complex가 생성되는 것을 알 수 있다.

한편 최근 연구(Joris, 1969 ; Wyttenbach 등, 1975)에 의하면 diethyl dithiocarbamate (DDC)로 수용성 금속 이온(Me)을 처리하면 침전물로 생겨 나오는 여러 가지 complex중 Me(DDC)_n을 분리하여 분석 실험에 다목적으로 사용하고 있으며 dithiocarbamate의 경우 안정한



1:2 complex(3)도 얻을 수 있음이 보고된 바 있다.

본 연구에서는 acrylonitrile을 모체로 하고 divinyl benzene을 가교제로 하여 중합체 매트릭스를 합성하였으며 이 중합체에 CS₂기를 도입시켜 dithiocarbamate를 배위자로 갖는 chelate resin을 합성하여 여러 중금속 이온의 흡착 능력 및 흡착 특성을 보고하였다. 본 실험에서는 dithiocarbamate resin을 사용하여 HCl 용액의 농도에 따른 Cd²⁺, Cr³⁺ 및 Pb²⁺들에 대한 분배 계수를 측정하였으며 이 결과로부터 이들 중금속 이온을 효과적으로 분리할 수 있는 실험적 조건을 찾아내고 특정 중금속 이온의 선택적 분리와 재회수에 대하여 검토하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 시약 및 기기

본 실험에 사용한 시약은 특급 분석 시약을 사용하였다. Dithiocarbamate resin을 합성하여 약 1M HCl 용액으로 충분히 씻어 낸 후 증류수로서 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켜 사용하였다. 실험에 사용한 stock solution Cd²⁺, Cr³⁺ 및 Pb²⁺의 표준 용액의 농도는 1000ppm을 사용하였으며 금속 이온의 엘루션은 microtube pumping을 사용하였다. 그리고 분배 계수를 측정하기 위하여 각 농도별 HCl 용액을 만들었다. 모든 물은 deionized distilled water (DDW)를 사용하였으며 시료 중에 포함된 중금속 이온의 농도는 Atomic Absorption Spectrophotometer로 정량 하였다.

2.2 Resin의 등온흡착식

Cd²⁺ 중금속 이온의 초기 농도를 100ppm, 25.1°C의 용액에 poly (dithiocarbamate)를 50, 100, 150, 200, 250, 300mg을 칭량하여

pH=7로 조정 한 다음 등은 흡착식인 Freundlich식(1978)에 의하여 1/n, K 등의 파라미터를 구하였다.

$$X/M = KC^{1/n}$$

2.3 분배 계수 계산

60 - 120mesh 의 poly(dithiocarbamate) 0.2g을 칭량하여 polyethylene병에 넣고 여기에 1mL에 해당하는 0.01M 중금속 용액을 각각 가하였다. 다른 농도의 HCl 용액을 29mL씩 가한 다음 24 시간 동안 흔들어 준 후 여과하여 중금속 이온의 농도를 측정하였다. 분배 계수는 다음 식에 의하여 계산하였다(Strelow, 1960 ; Kim, 1986).

$$K_d = (C_{st}-C_{eq}) \times V_{soln} / C_{eq} \times M_g$$

여기서 K_d는 분배 계수이고, C_{eq}와 C_{st}는 각각 평형 후와 표준 용액 중의 중금속 이온의 농도이다. 그리고 M_g와 V_{soln}는 chelate resin의 무게와 전체 용액의 부피를 나타낸다.

2.4 중금속 이온의 분리

Fig. 1의 column을 중금속 이온들의 분리에 사용하였다. 0.01M 중금속 이온을 포함하는 혼합 용액 5mL를 흡착시킨 후 증류수로 씻어 낸 다음 분배 계수로부터 선정한 엘루엔트를 사용하여 일정한 속도, 14.1mL/h로 엘루션하여 resin에 흡착된 중금속 이온을 추출하여 용리된 액을 Atomic Absorption Spectrophotometer로 각각 정량 하였다.

2.5 Resin의 Recycling

Dithiocarbamate resin을 반복하여 사용할 경우 재현성을 알아보기 위하여 흡착 및 용리 실험을 반복하여 흡착율을 구하였다. Fig. 1 column에 resin 5g을 채우고 0.01M Cd²⁺ 이온

을 14.1mL/h 속도로 흘러내려 중금속 이온을 2N-HCl로 용리시키고 세척하였다. 이러한 중금속 이온 용리 조작을 5회 반복하여 recycling을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중금속 이온의 등온 흡착식

등온 흡착식은 pH=7에서 Cd²⁺에 대해 25.0°C, 초기 농도 1000ppm인 용액 중의 resin 50, 100, 150, 200, 250, 300mg을 칭량하여 24 시간 동안 흡착 실험을 행한 흡착 등온선을 Fig. 2에 도시하였다. 또한 Freundlich 등온 흡착식 적용 하에 실험 결과를 아래 식으로 검토하였다.

$$X/M = KC^{1/n} \dots (4)$$

X : 흡착 평형시 흡착된 물질의 흡착량(ppm)

M : 흡착제의 양(g)

K : 상수

C : 흡착 평형시 잔존 용액의 이온의 농도

(4)식의 양변에 대수를 취하면

$$\log X/M = \log K + 1/n \log C \dots (5)$$

일반적으로 Freundlich 흡착식에 있어서 1/n의 값이 0.1 - 0.5 범위에서 흡착이 잘 일어난다고 그 이상이면 흡착이 어렵다고 알려져 있다.

Cd²⁺인 경우 pH가 4 이상에서 Freundlich식에 잘 적용됨을 알 수 있고 pH=7인 경우 Cd²⁺이온에 대한 1/n 값과 K값 등 파라미터를 Table 1에 나타내었다.

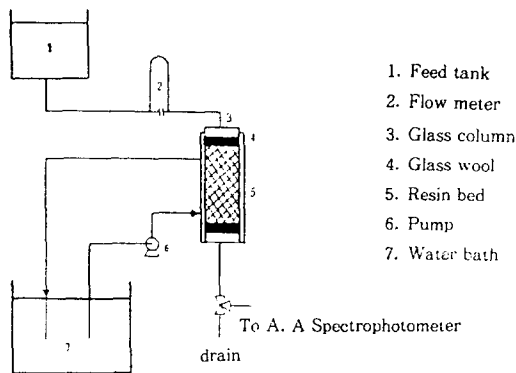
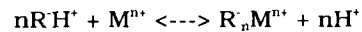


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for the separation of heavy metal ions.

3.2 중금속 이온의 분리 및 재생

Dithiocarbamate resin에 대한 용액 중의 중금속 이온의 분배 계수를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 분배 계수는 중금속 이온의 전하량이 클수록, 수화하는 정도가 적을수록, 편극력이 큰 양이온일수록 증가한다.

HCl에서 중금속 이온과 resin의 평형은 다음과 같은 식으로 표현된다.



여기서 평형 상수는 다음과 같이 나타낼 수 있는데

$$K = \frac{[R'_nM^{n+}][H^+]^n}{[R'H^+]^n[M^{n+}]} = \frac{[H^+]^n}{[R'H^+]^n \times K_d}$$

위의 식을 변형하면 다음 식으로 된다.

$$K_d = [R'H^+]^n / [h^+]^n \times K$$

이 식에서 볼 수 있는 바와 같이 HCl의 농도가 증가할수록 resin의 재생 쪽으로 평형이 이루어진다는 것은 Fig. 3에 나타난 실험 결과와 잘 일치하며 각 중금속 이온은 HCl 용액에서 물과 HCl에 대해서도 여러 가지 complex를 형성한다. 그러므로 HCl의 활동도가 중금속 이온의 흡착에 큰 영향을 미치기 전에 이 complex들은 중금속 이온의 resin에의 흡착에 영향을 준다고 할 수 있다.

Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 HCl 농도가 증가할수록 분배 계수가 낮은 값을 나타내고 있으며 또한 이온 반지름이 증가할수록 높은 분배 계수 값을 나타내고 있는 것은 동일한 원자의 양이온들중 그들의 전자 구조 차이, 하전의 영향, 이온들간의 수화 정도에 따라 분배 계수가 다르게 나타남을 알 수 있고, 같은 조건하에서 중금속의 산화수, 이온 반지름이 클수록 분배 계수가 큰 값을 나타내고 있다. 이와같은 사실은 실험에서 잘 반영되었다.

위와 같은 결과로부터 Cd²⁺, Cr³⁺ 및 Pb²⁺를 분리하기 위해 먼저 0.01M 중금속 용액 각각 5mL를 column에 흡착시키고 DDW 30mL로 세척후 여러 농도의 HCl로 용출하였다. 이때의 용출 속도는 14.1mL/h로 일정하게 하여 분석한 결과 Fig. 4와 같이 완전히 분리가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 3으로부터 Cd²⁺과 Cr³⁺의 혼합 용액을 0.1 - 0.5M HCl로 용리시켜 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3으로부터 0.1M HCl 농도에서 Cd²⁺과 Cr³⁺이 분배 계

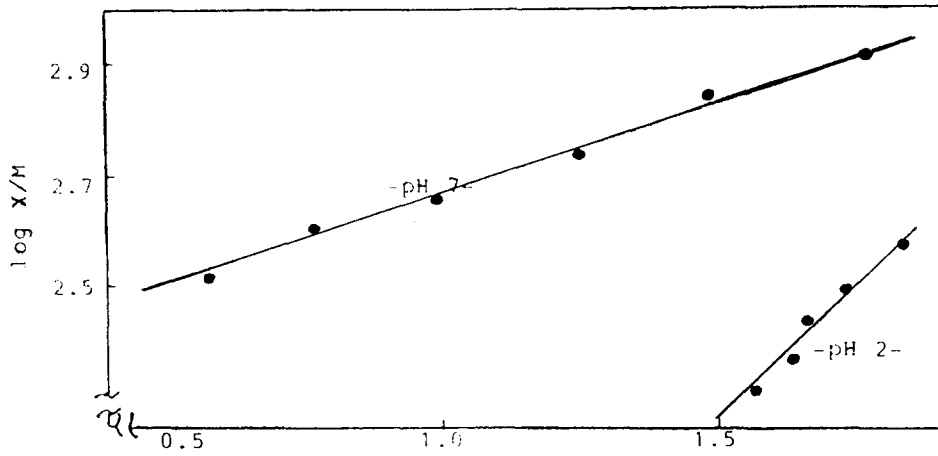


Fig. 2. Freundlich plot of adsorption isotherm for Cd^{2+} .

Table 1. Freundlich parameter for Cd^{2+} at pH=7

M(g)	C(ppm)	X(ppm)	log X/M	1/n	K
0.05	60.3	39.7	2.90	0.34	2.30
0.10	29.4	70.6	2.85		
0.15	17.6	82.4	2.74		
0.20	9.7	90.3	2.65		
0.25	6.2	93.8	2.57		
0.30	3.3	96.7	2.51		

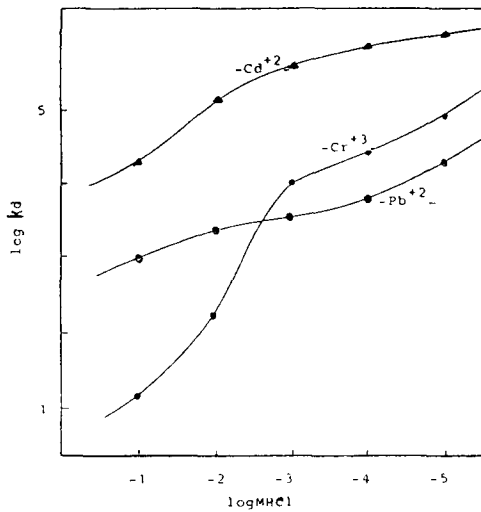


Fig. 3. Log K_d versus various concentration of HCl for Cd^{2+} , Cr^{3+} , and Pb^{2+} .

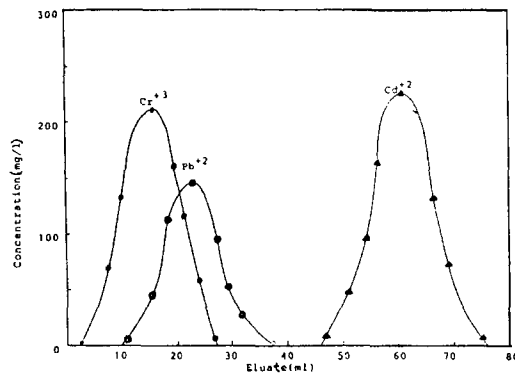


Fig. 4. Elution curve for Cd^{2+} , Cr^{3+} , and Pb^{2+} .

HCl 용액에서의 중금속 이온, Cd^{2+} - Cr^{3+} - Pb^{2+} 의 흡착 특성

수 차가 가장 크게 나타나는데 분배 계수 값은 Cr^{3+} 이 1.16, Cd^{2+} 은 4.38로 비교적 그 차이가 크므로 분리가 잘 될 것으로 생각되었다. 그러나 Cr^{3+} 과 Pb^{2+} 은 분리가 되지 않았다.

이상과 같은 결과 Fig. 4에서 di-thiocarbamate resin으로 부터 분배 계수의 값과 그 차이에 의하여 혼합 용액의 중금속 이온 용리 순서와 분리 가능성을 예측하는 것이 가능함을 보여주었다. 그리고 Fig. 3에서와 같이 HCl의 농도가 커지면 분배 계수의 대수 값은 감소하는데 이는 앞에서 논의한 바와 같이 H^+ 이온의 증가에 따라 resin의 재생 쪽으로 평형이 이동하는 것과 중금속 이온 및 Cl^- 이온에 의하여 complex의 생성이 증가되어 양이온 흡착이 작아지기 때문이라 생각되었다.

Resin의 재현성을 알아보기 위하여 column에 resin을 충전한 후(Fig. 1) DDW로 충분히 세척하고 0.01M- Cd^{2+} 중금속 이온 용액 5mL를 column에 통과시키고 HCl로 용출하여 5회 반복 실험을 실시한 결과 resin 흡착 능력의 재사용율이 평균 90%의 흡착력을 가짐을 관찰하였다.

참 고 문 헌

- Barnes, R.M. and J.B. Genna, *Anal. Chem.*, 51, 1065, 1979.
- Castellan, G.W., *Physical Chemistry*, 2nd ed., 1978.
- Desking, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5680, 1958.
- Joris, S.J., *Anal. Chem.*, 41, 1441, 1969.
- Kim, D.W., *J. Kor. Chem. Soc.*, 30, 1, 1986.
- Kopp, J.F., *Anal. Chem.*, 45, 1786, 1973.
- Shugan, E.A., *Kristallografiya*, 5, 257, 1960.
- Siggia, S., Dingman, J.Jr., and E.A. Milano, *Anal. Chem.*, 46, 774, 1974.
- Strelow, F.W., *Anal. Chem.*, 32, 1185, 1960.
- Umbreit, G.R., *Anal. Chem.*, 33, 1572, 1961.
- Wahba, S.K. and Khalil, J. *Pharm. Sci.*, 60, 1387, 1971.
- Wytttenbach, A. and S. Bajo, *Anal. Chem.*, 47, 1813, 1975.