

초음파균질화기를 사용한 에멀전 액막의 수용액 중 구리(II)이온 분리

박진아*, 정태수
 성균관대학교 화학공학과
 (jina0829@skku.edu*)

Separation of Copper(II) Ions from Aqueous Solution
 by Liquid Emulsion Membrane Using Ultrasonic Homogenization

Jin-Ah Park*, Tai-Soo Chung
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
 (jina0829@skku.edu*)

서론

이용이 계속 증대 되어가는 유용한 자원인 금속은 광물자원의 부족으로 인하여 저급광물이나 폐석의 이용 개발 뿐만 아니라 전기분해나 도금후의 폐액 중에 함유되어 있는 유가금속의 회수 재이용은 환경적 경제적 이유로 큰 관심을 끌고 있다. 이러한 유가금속의 회수, 분리, 농축, 정제를 위해서 현존하는 방법을 개선하거나 새로운 기술을 고안해 낼 필요가 꾸준히 강조되고 연구되어 왔다[1-3]. 경제적인 면에서 더욱 유리한 방법으로 액막법이 있으며 금속의 습식제련에 액막법을 이용하려는 개발연구가 활발하게 이루어지고 있다. 액막은 혼합물 중 특별한 성분의 투과를 선택적으로 선호하는 얇은 막이며 투과하는 입자 크기에 의하여 분리하는 고체막과는 다르게, 용질의 용해도 또는 막에서의 용질과 담체사이의 화학적 친밀성(chemical affinity)에 의해 분리한다. 금속의 습식제련에 액막법을 적용해서 제조원가를 인하하려는 시도나, 폐수 중 함유되어 있는 유가물질을 회수, 농축해서 처리수 및 회수물질을 재이용하려는 연구가 동, 아연, 크롬, 텅스텐, 바나듐, 우라늄 등을 대상으로 이루어지고 있다[4-6]. 또한, 액막법에 있어서는 금속이온이 그 농도구배의 역으로 능동수송이 되기 때문에 묽은 용액으로부터 금속이온의 농축이 가능하며 습식제련 분야에서 금속이온의 분리회수와 폐수처리분야에 응용되고 있다[7]. 에멀전형 액막을 이용한 금속이온의 분리, 농축에 관한 연구는 많은 문헌[2,3]에서 볼 수 있는 바와 같이 계면활성제로는 sorbitan계나 polyamine계의 비이온성 계면활성제가 주로 이용되며, 용매로서는 장쇄 지방족 탄화수소가 주로 이용되고 있다.

본 연구는 초음파균질화기를 사용하여 양이온 교환 추출제인 D2EHPA(di-dthylhexyl phosphoric acid)를 담체로 포함한 에멀전을 이용하여 황산염 수용액 중에서 구리(II)이온을 분리함에 있어서 주요변수인 계면활성제인 Span 80 농도, W/O/W 에멀전 투여량, 내부수용액 체적비, H₂SO₄ 농도에 따른 분리효능을 알아보았다.

실험

액막에 의해 금속이온을 분리할 경우 크게 3가지상으로 구분된다. 금속이온이 존재하는 외부수용액상과 에멀전상으로 구분할 수 있는데, 이 에멀전상은 다시 유기상과 내부수용액상으로 구성되어 있어 전체적으로 3상이 존재한다. 여기서 액막이라 함은 에멀전을 구성하는 유기상을 말하며, 이 유기상은 추출담체와 희석제 그리고 계면활성제로 구성되어 있고, 이 계면활성제로 인하여 유기상 내부에 내부수용액상을 미소액적 상태로 만들어 W/O(water in oil) 에멀전을 형성한다. 이와 같이 형성된 에멀전을 외부수용액상에 분산

시키게 되면, 외부수용액상 중에 존재하는 금속이온이 유기상 중의 추출담체를 통해 내부수용액상으로 이동함으로써 분리가 이루어진다. 본 실험은 W/O/W(water in oil in water) 에멀전의 형태로 외부수용액상에 구리(II)이온이 존재하고, 유기상인 액막에 추출된 구리 이온의 역추출을 위해 내부수용액상은 황산(H_2SO_4 -2M)용액으로 구성되어 있다. 여기서 외부수용액상의 수소이온 농도가 내부수용액상의 수소이온 농도보다 낮을 경우, 구리(II)이온이 액막중의 추출담체를 통해 내부수용액상으로 분리되고, 내부수용액상 중의 수소이온은 외부수용액상으로 이동하여 분리되고, 양이온 교환기구에 의해 반응이 진행된다[5]. 구리(II)이온은 내부수용액상으로 이동하고 수소이온은 반대방향인 외부수용액상으로 이동하는 역방향수송기구에 따르며, 이때 구리(II)이온을 내부수용액으로 이동시키는 구동력은 수소이온(H^+)의 농도차이다.

본 실험에 사용한 시약으로 구리(II)이온은 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (DukSan Chem., 순도 99.0%)를 증류수에 용해하고, pH를 조절하였다. 수상의 pH는 pH미터(Model : 720A, Orion Research Inc., U.S.A.)로 측정하였으며, 유화기는 초음파균질화기(Ultrasonic Generator Model 450, Branson Ultrasonic Co., U.S.A.)를 사용하였고 접촉기에 사용된 교반기의 교반속도는 digital형인 미국 Glas-Col사의 GT24 stirring system(Model 099D HST220)을 사용하여 조절하였다. 유화기에 내부수용액(H_2SO_4 -2M)과 막상용액(계면활성제+케로신+D2EHPA)을 여러 혼합비율로 섞어서 초음파균질화기의 flat tip(1/2 in. diameter)을 사용하여 조사강도별로 유화시켜 W/O형 에멀전을 제조했다. 유화기에서 제조한 W/O에멀전을 접촉기에서 외수상인 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200ppm 수용액에 교반시켜 W/O/W형 복에멀전을 만들었다. 그리고 담체인 D2EHPA의 농도를 변화시키고 교반기로 속도와 교반시간을 변화시키면서 교반한 후에 일정시간 동안 정치시킨 후에 시료를 채취하여 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrophotometer, Model : Z-6100, Hitachi Co., Japan)로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 계면활성제인 Span 80 농도의 영향

Fig. 1은 수용액의 구리(II)이온 농도는 200ppm, 예비실험에 따른 초음파 균질화기의 조사강도 93watt, 조사시간 90sec의 조건으로 내부수용액 H_2SO_4 -2M, 내부수용액/계면활성제 용액의 체적비 1/1, 에멀전/외수상의 체적비 1/4, 접촉기에서의 교반속도 500rpm의 조건에서 계면활성제인 Span 80의 농도 변화에 따른 copper(II) 이온의 분리효율을 나타내었다. 계면활성제 Span 80의 농도가 9%일 때는 막이 두껍게 형성되어 액막의 점성과 두께증가로 인한 물질저항의 증가로 copper(II)의 분리효율이 떨어짐을 알 수 있다. 계면활성제 7%, 접촉시간 10분에서 99.03%(1.95ppm)의 가장 좋은 분리효율을 나타내었다.

2. W/O/W 에멀전 투여량에 따른 영향

Fig. 2는 W/O/W 에멀전 투여량의 변화에 따른 copper(II)이온의 분리효율을 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 에멀전의 양이 적을 경우에는 분리효율이 떨어진다. 이는 접촉면적의 감소뿐만이 아니라 copper(II)이온이 외수상에서 내수상으로 투과될 경우 copper(II)이온을 수용할 수 있는 충분한 H_2SO_4 수용액이 존재해야 하는데 그 양이 적으므로 분리가 잘 안되고 접촉시간이 지나면서 막 파괴로 인한 내수상의 유출이 일어나기 때문이다. W/O/W에멀전 투여량이 1:4일 때 접촉시간 10분에서 99.02%(1.97ppm)으로 가장 좋은 분리효율을 나타내었다.

3. 내부수용액 체적비의 영향

Fig. 3은 내부수용액의 체적비에 따른 copper(II)이온의 분리효율에 미치는 영향을 나타내었다. H₂SO₄ 수용액 / 계면활성제 용액의 체적비가 2/1인 경우에는 막을 형성하는 계면활성제 용액이 부족하여 막이 얇게 형성되어 안정성이 떨어지며, 체적비가 1/1보다 큰 경우에는 막을 형성하는 케로신 용액이 막을 두껍게 형성하게 된다. 체적비가 1/3일 경우에는 막이 두꺼워지고 그로 인해 물질전달 저항의 증가로 인해 투과속도가 떨어져 외수상의 copper(II)이온이 내수상으로 투과하는 것을 어렵게 만들어 분리효율을 떨어뜨린다. H₂SO₄ 수용액 / 계면활성제 용액의 체적비가 1/1, 접촉시간 10분에서 99.1%(1.79ppm)의 가장 좋은 분리효율을 나타내었다.

4. H₂SO₄ 농도에 따른 영향

Fig. 4는 H₂SO₄ 수용액의 농도에 따른 외수상에서의 copper(II)이온의 분리효율을 나타내었다. 내수상의 H₂SO₄ 농도가 커질수록 외수상의 copper(II)이온의 분리효율은 증가하게 된다. 그러나 실제로 H₂SO₄ 농도가 증가할수록 분리효율이 단순히 증가하지는 않는다. 이는 팽윤현상으로 인한 막 파괴율의 증가 때문이다. H₂SO₄ 농도의 증가는 삼투압차를 야기하고 낮은 농도의 외수상의 물 분자들이 높은 농도의 내수상으로 액막을 통해서 이동을 하여 팽윤현상을 유발, 막파괴의 증가를 일으키게 된다. H₂SO₄ 농도가 2M일 때 접촉시간 10분에서 가장 좋은 분리효율인 99.06%(1.88ppm)를 나타내었다.

참고문헌

1. Abou-Nemeh, I. and van Peteghem, A. P. : "Kinetic study of the emulsion breakage during metals extraction by liquid surfactant membranes (LSM) from simulated and industrial effluents", *J. Memb. Sci.*, **70**, 65-73 (1992).
2. Kakoi, T., Nishiyori, T., Oshima, T., Kubota, F., Goto, M., Shinkai, S. and Nakashio, F. : "Extraction of rare-earth metals by liquid surfactant membranes containing a novel cyclic carrier", *J. Memb. Sci.*, **136**, 261-271 (1997).
3. Chakraborty, R. and Datta, S. : "Extraction of Te(IV) by liquid surfactant membrane", *Hydrometallurgy*, **43**, 169-174 (1996).
4. Bhowal, A. and Datta, S. : "Studies on transport mechanism of Cr (VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes", *J. Memb. Sci.*, **188**, 1-8 (2001).
5. Juang, R. S. and Jiang, J. D. : "Recovery of nickel from a simulated electroplating rinse solution by solvent extraction and liquid surfactant membrane", *J. Memb. Sci.*, **100**, 163-170 (1995).
6. Reis, M. T. and Carvalho, M. R. : "Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes", *J. Memb. Sci.*, **84**, 201-211 (1993).
7. Chakravarti, A. K., Chowdhury, S. B. and Mukherjee, D. C. : "Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper(II) from waste waters", *Coll. & Surf.* **166**, 7-25 (2000).

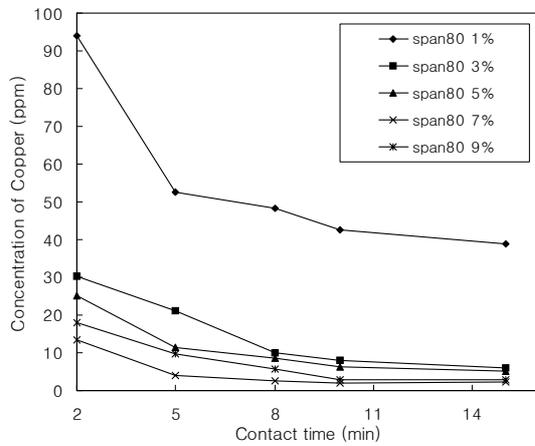


Fig. 1. Effect of Span 80 surfactant concentration on copper(II) ion separation.

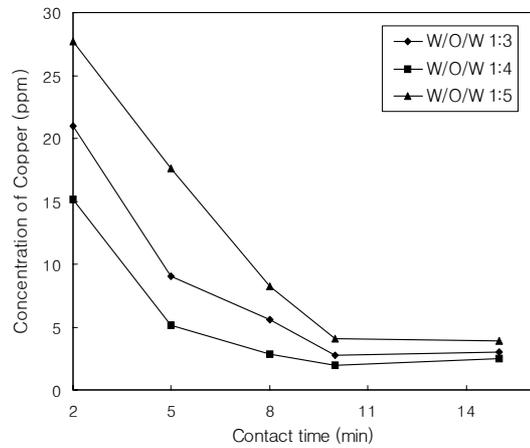


Fig. 2. Effect of the amount of W/O emulsion solution on copper(II) ion separation.

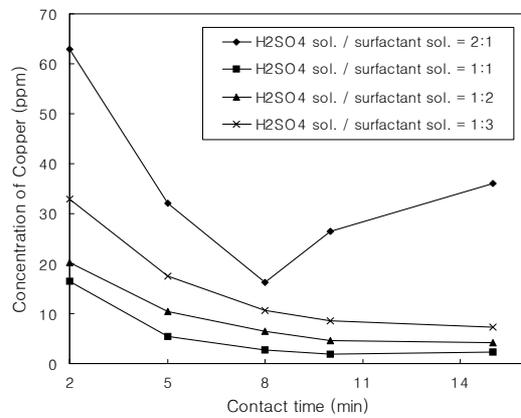


Fig. 3. Effect of H₂SO₄/surfactant ratio in (W/O)emulsion on copper(II) ion separation.

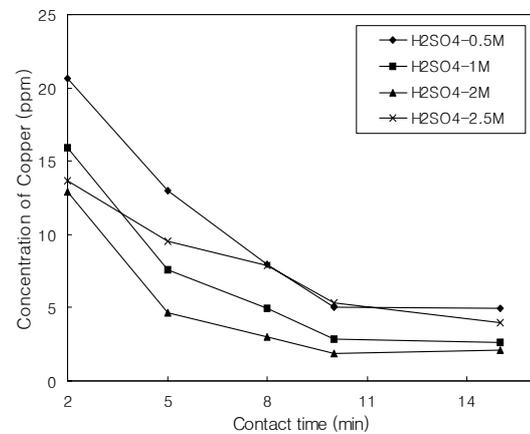


Fig. 4. Effect of H₂SO₄ concentration on copper(II) ion separation.